АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

70784—73546

*

№ 22 1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

XUM

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
РЕФЕРАТИВНОГО ЖУРНАЛА

*Н. В. Агеев, В. В. Алпатов, В. С. Балакшин, Е. Е. Захаров,
С. М. Лисичкин (зам. председателя), В. Ю. Ломоносов, А. И. Михайлов (председатель),
С. М. Никольский, К. Ф. Огородников, В. В. Покшишевский, Л. И. Седов,
В. В. Серпинский, Э. В. Шпольский*

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42-Б

XUM

еф

784
Б.
До

785
по
de
С
(а
Оч
и,
VI
ес
780
Бо
ра
Кр
пс
14
078
Б
ле
А
Х
еф.
078
м
пр
Ис
078
са
пр
В
аш
ер
079
Н
S
Zt
Кр
en
848
079
К
J.
11
Ря
асс

XUM

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский.* УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Е. А. Терентьева*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ: *Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

ефераты 70784—73546 **№ 22** **25 ноября 1957 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

784. Научный метод Д. И. Менделеева. Кедров Б. М., Вопр. философии, 1957, № 3, 19—34

Доклад на научной сессии (см. РЖХим, 1957, 46961). Д. Т.

785. Истощение лесных ресурсов и развитие технологии. Клоу, Клоу (The timber famine and the development of technology. Clow Archibald, Clow Nan L.), Ann. Sci., 1956, 12, № 2, 85—102 (англ.)

Очерк технологич. прогресса (в области металлургии, керамики, произ-ва щелочей и др.) в XV—XVIII вв. в Англии, стимулированного нехваткой древесины. Библ. 51 назв. Д. Т.

786. Раскопки стеклозавода [XVII в.] близ деревни Большое Буньково [Московская область, Ногинский район, 1953—1954 г.]. Мальм В. А., Фехнер М. В., Краткие сообщ. о докл. и полевых исслед. Ин-та истории матер. культуры АН СССР, 1957, вып. 68, 142—145

787. Материалы из раскопок стеклозавода XVII в. Безбородов М. А., Краткие сообщ. о докл. и полевых исслед. Ин-та истории матер. культуры АН СССР, 1957, вып. 68, 146—147

Химико-технологическое исследование. См. пред. реф. Д. Т.

0788. Начало изучения потребительских свойств мыла в России. Ключевич А. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 2, 25—26

Исторический обзор. Библ. 10 назв. Н. Соловьева

0789. О роли ленинградских ученых в развитии сахарного производства. Иванов С. З., Сахарная пром-сть, 1957, № 7, 9—13

В статье рассмотрен период от начала XVIII в. до нашего времени; в частности, приводятся сведения о первых сахарных з-дах в России. Д. Т.

0790. История одного красочного завода. Шренк-Нотцинг (Geschichte einer Farbenfabrik. Schrenck-Notzing L. Frhr. v.), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 18, 644—646 (нем.)

Краткий очерк истории развития предприятия Farbenfabrik Siegle & Co, основанного в Штутгарте в 1848 г. Д. Т.

0791. Исторический очерк по пластическим массам. Коллинс (A historical survey of plastics. Collins J. H.), Trans. and J. Plast. Inst., 1956, 24, № 56, 100—112 (англ.)

Ряд сведений из истории пром-сти пластических масс в Англии. Д. Т.

70792. Иоганн Фридрих Бёттер, изобретатель европейского твердого фарфора. Мильдс (Johann Friedrich Böttger, Erfinder des europäischen Hartporzellans. Mields M.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 6, 221—224 (нем.)

Историко-технический очерк к 275-летию со дня рождения. Обсуждается известный в литературе вопрос об авторстве и доказывается, что изобретателем является И. Ф. Бётгер (1682—1719), а не Вальтер Эренфрид фон Чирнгаузен (1651—1708). Библ. 12 назв. С. Туманов

70793. Макер, первый лексикограф в области химии. Мак-Ки (Macquer, the first lexicographer of chemistry. McKie Douglas), Endeavour, 1957, 16, № 63, 133—136, 180 (англ.)

Очерк о Пьере-Жозефе Макере (1718—1784), известном французском химике, авторе первого энциклопедич. сочинения по химии (Dictionnaire de chymie. Париж, 1766). Д. Т.

70794. Луи Тенар. Лаффитт (Louis Thénard. Laffitte P.), Rev. gén. sci. pures et appl., 1957, 64, № 5—6, 175—179 (франц.)

Краткое жизнеописание и портрет Луи-Жака Тенара (1777—1857). Д. Т.

70795. Академик Н. С. Курнаков — великий русский ученый. Шумовский Е. Г., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 11, 3—19

Очерк о научном вкладе Н. С. Курнакова (1860—1941), главным образом в области металлич. сплавов, и краткие биографич. сведения. Д. Т.

70796. Заседание, посвященное памяти В. И. Вернадского. Герасимовский В. И., Геохимия, 1957, № 3, 267—268

Краткий отчет о заседании Ученого совета Ин-та геохимии и аналитич. химии АН СССР 12 марта 1957 г. в связи с 94-й годовщиной со дня рождения В. И. Вернадского (1863—1945). См. также РЖХим, 1957, 3392. Д. Т.

70797. Труды А. Н. Баха по химии и его роль в развитии советской физической химии. Фрумкин А. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 776—781

Рассматривается влияние представлений А. Н. Баха о механизме процессов окисления на развитие физ.-хим. исследований в этой области. Д. Т.

70798. Научное наследство Алексея Николаевича Баха. Калайджиев, Стефанова (Научното наследство на Алексей Николаевич Бах. Калайджиев А. Т., Стефанова Л. Ст.), Природа (Бълг.), 1957, 6, № 2, 88—90 (болг.)

XUM

70799. Генри Клапп Шерман. Дей (Henry Clapp Sherman. Day Paul L.), J. Nutr., 1957, 61, № 1, 3—11 (англ.)

Очерк жизни и деятельности Г. К. Шермана (1875—1955), известного исследователя в области химии пищи и питания (Колумбийский ун-т). Д. Т.

70800. Михаил Михайлович Попов. Пономарев В., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1179—1180

Некролог проф. Московского ун-та М. М. Попова (ум. 1956), исследователя в области термохимии. Д. Т.

70801. Павел Александрович Кашинский (Некролог). Дуров С. А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1453—1456

См. РЖХим, 1957, 43599. Приведен список научных трудов. Д. Т.

70802. Памяти Карла-Фридриха Бонхёффера. Клузиус (Karl-Friedrich Bonhoeffer zum Gedenken. Clusius Klaus), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 6, 449—450 (нем.)

К.-Ф. Бонхёффер (1899—1957) — видный исследователь в различных областях физ. химии (Ин-т физ. химии им. Макса Планка, Гёттинген). Д. Т.

70803. Памяти профессора В. Ф. Доната. Рюттинк (In memoriam prof. dr. W. F. Donath. Ruttink J.), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 33, 449—454 (гол.)

Очерк жизни и деятельности Виллема Фредерика Доната (1889—1957), исследователя в области витаминов. Приведен список научных публикаций. Д. Т.

70804. Г. Г. Уразов.— Вестн. АН СССР, 1957, № 7, 67

Некролог акад. Г. Г. Уразова (1883—1957), исследователя в области физ.-хим. анализа и его практич. приложений (Ин-т общей и неорган. химии АН СССР). Д. Т.

70805. 80-летие профессора Жана Биллитера. Хон (Professor Dr. Jean Billiter 80 Jahre alt. Hohn H.), Österr. Chem.-Ztg, 1957, 58, № 13—14, 176—177 (нем.)

Ж. Биллитер (род. 1877) — известный исследователь и изобретатель в области технич. электрохимии. См. также Österr. Chem.-Ztg, 1950, 51, 217. Д. Т.

70806. 70-летие профессора Ганса Либа. Бруннер (Prof. Dr. Hans Lieb zum 70. Geburtstag. Brunner Otto), Österr. Chem.-Ztg, 1957, **58**, № 13—14, 173—174 (нем.)

Г. Либ (род. 1887) — директор Ин-та медицинской химии ун-та в Граце, исследователь в различных областях химии (аналитич. и препаративные микрометоды, органич. синтез, природные в-ва, судебная и физиологич. химия). Приведен список трудов. Д. Т.

70807. Новая химическая секция в мюнхенском Немецком музее. Захтлебен (The new chemical section in the Deutsches Museum at Munich. Sachtleben Rudolf), J. Chem. Educ., 1957, **34**, № 6, 283—285 (англ.)

Общие сведения о музее и более подробные о хим. секции. Деятельность музея охватывает три области (лекции, литература, экспозиции). В хим. секции экспонированы хим. лаборатории, воспроизводящие четыре историч. эпохи (алхимия, средние века, эпоха Лавуазье, эпоха Либиха). Широко представлены современная химия и хим. технология. Д. Т.

70808. Исследование как основа химической промышленности. Вурстер (Forschung als Grundlage der chemischen Industrie. Wurster Carl), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 20, 699—704 (нем.)

70809. Исследования и подготовка химиков в области текстильной промышленности в Швейцарии. Бруншвейлер (Textilforschung und Ausbilding von Textilchemikern in der Schweiz. Brunnschweiler E.), Textil-Rundschau, 1955, **10**, № 11, 611—617 (нем.)

70810. Преподавание и исследования по биохимической технологии. Рис (Biochemical engineering education and research. Reece M. C.), Industr. Chemist, 1957, **33**, № 389, 352—353 (англ.)

Под биохим. технологией подразумевается произ-во биохим. соединений на биологич. сырье и использование микроорганизмов в химико-технологич. процессах. Статья посвящена подготовке к основанию самостоятельного отделения биохим. технологии в Университетском колледже, Лондон (сведения об учебных курсах, оборудовании, исследовательской работе). Д. Т.

70811. Преподавание и исследовательская работа по технологии лаков и красок во Флоридском университете (США). Пейн (Paint technology and research at the University of Florida. Payne Henry Fleming), Offic. Digest, 1956, 28, № 375, 272—279 (англ.)

Общие сведения. К. Б.

70812. Методы проведения курсов для гальванотехников. Блант (Methods of conducting classes for electroplaters. Blount Ezra A.), Plating, 1955, **42**, № 7, 876—881 (англ.)

Сведения о специальных курсах, организованных при пяти учебных заведениях в США. Рассматриваются организационные и методич. вопросы. Д. Т.

70813. Учебные курсы по высокополимерам в США. Сен-Гупта (High polymer courses of studies in the U. S. A. Sen Gupta Sangram Ranjan), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 11, 603—604 (англ.)

В США обучение по этой специальности производится в 70 учебных заведениях. В статье обсуждается профиль специалистов и приводится схема учебной программы, разработанной с участием представителей пром-сти. Д. Т.

70814. Применение микротехники в преподавании химии. Херонис (The use of microtechniques in the teaching of chemistry. Cheronis Nicholas D.), Mikrochim. acta, 1956, № 1—3, 202—220 (англ.; рез. нем., франц.)

В статье суммирован 20-летний опыт автора. Кратко излагается история введения микрохимич. методов (МХМ) в преподавание. Обсуждаются вопросы классификации (и терминологии) МХМ. Рассматриваются преимущества МХМ. Приведены подробные программы практикумов по органич. химии для студентов колледжей (undergraduate and graduate levels), основанные на принципе постепенного перехода от макро к микро, а также схемы аппаратуры. Автор работает над вопросом введения МХМ в школьное преподавание и в начальный курс общей химии в колледже. Ю. Вендельштейн

70815. Микрохимия для химика-органика. Программа дополнительного курса. Ма, Суини (Microchemistry for the organic chemist. A postgraduate training program. Ma T. S., Sweeney Richard F.), Mikrochim. acta, 1956, № 1—3, 191—201 (англ.; рез. нем., франц.)

Приведен учебный план последипломного (postgraduate) курса в Нью-Йоркском ун-те. Курс включает классич. метод Эмиха и новейшие микрометоды разделения, идентификации и синтеза. Приведены программы лекций и лабор. практикума, указаны аппаратура и учебники. Ю. Вендельштейн

70816. О методике изложения основных стехиометрических законов в курсе неорганической химии. Дмитриев Б. С., Тр. Одесск. технол. ин-та, 1957, 8, 17—22

Автор рекомендует давать указанным законам алгебраич. формулировки (Ф) и предлагает Ф для законов: сохранения веса (массы); постоянства со-

става; кратных отношений; эквивалентов; целых объемов; Авогадро. Д. Т.

70817. **О методике привития учащимся практических умений и навыков по химии. Глориозов П. А.**, Химия в школе, 1957, № 4, 23—31

Подробная методич. статья. Д. Т.

70818. **Организация и проведение лабораторных работ и практических занятий по химии. Горшкова Е. А.**, Химия в школе, 1957, № 4, 51—55

Подробные методические указания на основе опыта автора (VII класс, тема «Свойства растворимых оснований»; X класс, тема «Коррозия металлов»). Д. Т.

70819. **Методика проведения урока «Электролитическое производство алюминия». Осипов А. А.**, Химия в школе, 1957, № 4, 32—37

70820. **Теснее связь преподавания химии с производством.**— Химия в школе, 1957, № 4, 3—7

70821. **Роль элементов химической технологии в преподавании химии. Гарами** (A kémiai termelés alapelveinek szerepe a kémiatanításban. Garami Károly), Ped. szemle, 1957, 7, № 1, 21—31 (венг.)

Обстоятельная методич. статья. Предложена систематика основных сведений по хим. технологии применительно к преподаванию химии с политехнич. уклоном. Г. Влэдуц

70822. **Об учебно-материальных условиях политехнического обучения по химии в сельской школе. Решетников А. В.**, Политехн. обучение, 1957, № 7, 64—66

Указываются конкретные возможности политехнич. обучения. Д. Т.

70823. **Практические работы учащихся в связи с изучением основ химического производства. Москаленко А. С.**, Химия в школе, 1957, № 4, 43—48

Приведены методики для внеклассных занятий: общетехнич. анализ каменного угля; определение содержания Fe в Fe-руде; опыты по гальванич. покрытию металлов. Д. Т.

70824. **Изучение промышленного способа получения хлористого калия в химическом кружке. Которва А. Г.**, Химия в школе, 1957, № 4, 48—50

Подробная методика для двух занятий. Д. Т.

70825. **Производственные экскурсии по химии. Новашевский С. П.**, Химия в школе, 1957, № 4, 55—59

Методическая статья на основе опыта автора. Д. Т.

70826. **Демонстрационная бюретка. Городисская Г. Я.**, Лабор. дело, 1957, № 4, 44—46

По мере вытекания титрованного р-ра из бюретки, находящейся на передней стороне панели, соответствующие кол-ва р-ра электролита поступают в другую бюретку на задней стороне и включают одну за другой электролампы. Подробно описаны устройство и работа, приведена схема. Д. Т.

70827. **Получение серного ангидрида дегидратацией серной кислоты фосфорным ангидридом. Подобаев Н. И.**, Химия в школе, 1957, № 4, 38—39

Подробное описание опыта и мер предосторожности при его проведении. Д. Т.

70828. **Демонстрация алюминотермии на уроке. Сыроежкин И. Т.**, Химия в школе, 1957, № 4, 41—42

Описан простой и безопасный опыт. Д. Т.

70829. **Получение и разложение сахарата меди. Железков П. С.**, Химия в школе, 1957, № 4, 40—41

Описан опыт для классных и внеклассных занятий. Отмечается большая наглядность опыта (цветные р-ции) сравнительно с получением сахарата кальция. Д. Т.

70830. **Изготовление поливинилхлоридных нитей в школьном опыте. Бреска** (Herstellung von PVC—Fäden im Schulversuch. Breska Sigrid von), Praxis Phys., Chem., Photogr., 1957, 6, № 4, Chemie, 31—32 (нем.)

Растворяют в тетрагидрофуране столько порошкообразного поливинилхлорида, чтобы получился не слишком вязкий р-р. Оставляют в закрытом сосуде на 15 мин., затем вновь хорошо перемешивают. Р-р вливают в стеклянную трубку (500 × 5 *мм*), согнутую внизу под прямым углом и оттянутую в капилляр. Конец трубки погружают в плоскую чашку с водой. Под действием собственного веса жидкость вытекает из трубки равномерной струей. Образующуюся нить можно принимать на вращающийся от электромотора валик (изготовляется из стеклянной трубки диам. ~ 10 *мм*, двух пробок и вязальной спицы). Нити сушат на воздухе; их можно подвергать вытягиванию на холоду или в теплом воздухе (над горелкой). Д. Т.

70831. **Приспособление пылесоса «Урал ПР-1» в качестве воздуходувки для паяльной горелки. Горемыкин В. И.**, Химия в школе, 1957, № 4, 42

Описание и схема. Д. Т.

70832. **Теории горения. Орестов И. Л.**, Химия в школе, 1955, № 5, 3—16

Статья для школьных преподавателей химии. Д. Т.

70833. **Картотека для документации в области молекулярных спектров. Бергман, Кресе** (Kartei zur Dokumentation in der Molekülspektroskopie. Bergmann G., Kresze G.), Angew. Chemie, 1955, 67, № 22, 685—694 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана разработанная специальной рабочей группой Ин-та спектрохимии и прикладной спектроскопии (Дортмунд) совместно с Комиссией по ИК-спектральным данным (Англия) система шифрования структур и спектральных данных органич. соединений, а также их кодирования на карты, перфорируемые по краям. Механич. сортировкой картотеки можно производить поиски по след. признакам: 1) структура сооединения; 2) структурный элемент; 3) особенности спектра; 4) спектральная техника; 5) автор; 6) год. Сообщается об организации обслуживания информацией путем выпуска готовых карт (с перфорацией и кратким рефератом) через издательства Verlag Chemie (Вейнгейм) и Butterworths Scientific Publications (Лондон). Г. Влэдуц

70834. **О плане построения справочного издания по редким металлам. Перельман Ф. М.**, Химия редких элементов, вып. 3, 1957, 131—135

Предложения по плану. Характеристика и критич. рассмотрение имеющихся справочных изданий, в частности известных справочников Гмелина, Паскаля и Меллора. Д. Т.

70835. **Из прошлого журнала Chemiker-Zeitung. Штадлингер** (Aus der Vergangenheit der «Chemiker-Zeitung». Stadlinger Herman), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 18, 585—590 (нем.)

К 80-летию журнала (основан 1876). История возникновения и развития. Биографич. данные об основателе Георге Краузе. Д. Т.

70836. **80 лет на службе химической экономики. Заметки экономиста к юбилею журнала Chemiker-Zeitung. Васнер** (80 Jahre im Dienste der Chemiewirtschaft. Ein Volkswirt zum Jubiläum der «Chemiker-Zeitung». Wasner Fritz), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 18, 591—595 (нем.)

Очерк истории журнала на фоне экономич. развития хим. пром-сти Германии за 80 лет. Д. Т.

70837. **Химия в музейной консервации. Комарек** (Chemie v musejní konservaci. Komárek Karel), Časop. Národn. musea Odd. přírodověd., 1955, 124, № 1, 3—9 (чешск.; рез. англ.)

Рассматривается применение парафина и термо-

реактивных искусственных смол для консервирования музейных объектов. (См. также РЖХим, 1955, 54320). А. Байданов

70838. Применение физической химии в консервировании предметов античного искусства и в современной строительной технике. Хедвалль (Die Anwendung der physikalischen Chemie zur Konservierung antiker Kunstwerke und in der modernen Bautechnik. Hedvall Johan Arvid), Abhandl. math.-naturwiss. Kl. Akad. Wiss. und Liter., 1955, № 9, 237—256 **(нем.)**

70839 К. Общая химия (с элементами неорганической химии). Изд. 2-е. Кальоти, Иллуминати (Chimica generale con elementi di inorganica. Breve corso per studenti di medicina. 2 ed. Caglioti V., Illuminati G. Rama, Ed. Studium, 1956, xii, 341 p.) (итал.)

Краткий курс для студентов-медиков.

См. также: Классификация, номенклатура, терминология, обозначения: физ. химия 70844; магматич. породы 71401; органич. химия 71499—71504; кровозаменители 24874Бх. Проектирование и анализ промышленных экспериментов 73468. История: керамика 72281; каталитич. крекинг 72504; текст. пром-сть 72654, 72690; фенолоформальдегидные смолы 72892; фосфатирование 73404. Институты: ударные волны 71160; цементная пром-сть 72342; радиация 72810; пластмассы 72811. Конференции: атомное ядро 70845; аналитич. химия 71880; атмосф. загрязнения 71945; калий 72074; обогащение углей 72445; отбелка целлюлозы 72999; коррозия 73378; сушка вымораживанием 73461; биохимия 28082Бх, 24337Бх. Ассоциации: керамика 72269. Учебная литература: общая химия 71365; неорганич. химия 71365, 71366; аналитич. химия 71917—71920, 72010; лакокрас. произ-во 72969. Справочные издания: хим. товары 72042; коксохимия 72490. Применение счетно-решающих устройств 73486, 73487

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

70840. Magyar Grafika (Венгерская графика). Budapest, Műszaki Könyvkiadó.

Двухмесячный журнал, посвященный вопросам полиграфич. произ-ва. Выходит с 1957 г. Подписная плата 36 форинтов в год. Издается Научно-технич. об-вом и Профсоюзом работников полиграфич. и бумажной пром-сти (Сокращ. название в РЖ — Magyar graf.). Г. В.

70841. Химия и технология полимеров. Сборник переводов из иностранной периодической литературы. Ред. Роговин З. А., М., Изд-во ин. лит.

Сборники выходят с 1957 г. раз в 2 месяца. Подписная цена 54 р. 60 к. в год. Разделы: общие вопросы физико-химии полимеров; синтез и хим. превращения полимеров; каучук и резина; хим. волокна; пластич. массы; лаки. Д. Т

70842. Рефераты научных работ. Всесоюзный научно-исследовательский институт кондитерской промышленности. М. Пищепромиздат.

Выходит с 1957 г. периодически; помещаются рефераты выполненных и прошедших производственную проверку н.-и. работ. Д. Т.

70843. Postępy ftyzjatrii i pneumonologii (Успехи фтизиатрии и пневмонологии). Warzawa, Państw. Zakl. wyd. lekarsk. (польск.)

Журнал выходит с 1956 г. Помещает обзорные статьи, в частности на темы, представляющие интерес для биохимиков (Сокращ. название в РЖ — Postępy ftyzjatz. i pneumonol.). Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

70844. Рекомендации Комиссии по физико-химическим символам и терминологии при Международном союзе чистой и прикладной химии.— (Recommendations by the Commission on Physico-Chemical Symbols and Terminology under the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1955.—), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 2, 382—390 (англ.)

АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор *Г. А. Соколик*

70845. Лекции, прочитанные на 3-й сессии Интернациональной школы физики при Итальянском физическом обществе (17 июль — 6 август 1955 г., Вилла Монастеро, Варенна) (Rendiconti del III corso che nella Villa Monastero a Varenna dal 17 luglio al 6 agosto. 1955. Fu tenuto a cura della Scuola internazionale di fisica della Società italiana di fisica. Nuovo cimento, 1956, **4**, Suppl. № 3, pp. 1079—1341) (итал.)

Прочитаны лекции: Де-Бенедетти (De-Benedetti S.), Новые атомы (позитроний и мезоатомы); Де-Шалит (De-Shalit A.), Магнитные моменты ядра; Таунс (Townes C. H.), О интерпретации сверхтонкой структуры в молекулах в терминах молекулярной структуры и ядерных моментов; Раби (Rabi I. I.), Эксперименты с атомными и молекулярными пучками; Купер (Cooper L. N.), μ-Мезоатомы; Фрай (Fry T. M.), Смещение атомов в твердых телах под влиянием излучения. Г. Соколик

70846. Сверхтонкая структура основного состояния трития. Проделл, Куш (Hyperfine structure of tritium in the ground state. Prodell A. G., Kusch P.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 1, 87—89 (англ.)

Сверхтонкое расщепление ядра Т в состоянии $1^2S_{1/2}$ измерено методом атомного пучка; оно равно $\Delta\nu$ (Т) = 1516,70 170·10^6 сек.$^{-1}$. Полученный результат не дает указаний на существование аномального сверхтонкого расщепления Т (с учетом погрешности, с которой известно в настоящее время отношение магнитных моментов ядер Т и Н). Резюме авторов

70847. Изучение спектров конверсионных электронов изомеров Ba^{137}, In^{113*}, In^{115*} в β-спектрометрах с применением толстослойных фотопластинок. Антонова И. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, **20**, № 8, 896—902

Проведено изучение спектров конверсионных электронов Ba^{137}, In^{113*} и In^{115*} с $T_{1/2}$ 2,3 мин., 105 мин. и 4,5 часа соответственно. Сопоставляя найденные коэф. конверсии с теоретическими, авторы приходят к выводу, что изомерный переход в Ba^{137} типа $M4$; в In^{113*} типа $E5$; в In^{115*} $E5$ ($M4$) или же $E5 + M4$. Л. Пекер

70848. Исследование жесткого γ-излучения Ir^{192} при помощи люминесцентного спектрометра. Деля-

гин Н. Н., Кузнецова Г. А., Шпинель В. С., Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, 20, № 8, 909—912

На люминесцентном спектрометре измерялась жесткая область γ-спектра Ir^{192}. Наблюдена линия с *E* 470 *кэв*. Найден новый переход с *E* 1360 *кэв*. Приведена схема распада Ir^{192}. Авторы считают, что линия с E_γ 1360 *кэв* соответствует прямому переходу с уровня с *E* 1359 *кэв* в основное состояние Pt^{192}. Полученные данные интерпретируются в терминах коллективной модели ядра. А. Пекер

70849. **Упругое рассеяние α-частиц с энергией 24,6 *Мэв* на Au. Игараси, Такано** (Elastic scattering of 24,6-Mev alpha particles by Au. Igarasi Siniti, Takano Torahiko), Progr. Theoret. Phys., 1957, 17, № 1, 124—126 (англ.)

Вычислялось сечение упругого рассеяния α-частиц с *E* 24 *Мэв* на ядрах Au. При расчетах использовались точные ф-лы, выражающие сечение через граничные условия на поверхности ядра. Граничные значения волновой функции выбирались в соответствии с результатами работы Фешбака, Вейскопфа (Feshbach H., Weisskopf V. F., Phys. Rev., 1949, 76, 550), применимыми в случае большого числа каналов р-ции. Вычисленное сечение согласуется с эксперим. при углах рассеяния $\Theta \leqslant 60$. А. Базь

70850. ***E*2-переход в Tl^{200} с *E* 148 *кэв*. Острём, Юханссон, Бергстрём** (The 148-keV electric quadrupole transition in Tl^{200}. Åström B., Johansson B., Bergström I.), Arkiv fys., 1957, 12, № 3, 205—214 (англ.)

Наблюдался распад $Pb^{200} \to Tl^{200}$ с $T_{1/2}$ 21,5 часа, полученного с помощью бомбардировки Pb^{206} протонами. Энергия протонов была выбрана таким образом, чтобы р-ция (*p*, 7*n*), дающая Bi^{200} с $T_{1/2}$ 35 мин., была наиболее вероятна. Bi^{200} распадается в Pb^{200}. С помощью задержанных совпадений измерен $T_{1/2}$ 1-го возбужденного состояния Tl^{200}. Резюме автора

70851. **О возможности образования химических элементов под действием космических лучей. Петухов В. А.** В сб.: Вопр. космогонии. 5. М., АН СССР, 1957, 196—199 (рез. англ.)

Рассматривается гипотеза образования хим. элементов под действием космич. лучей, предложенная Л. Э. Гуревичем (РЖАстр, 1955, 1155; РЖФиз, 1956, 3489). Показано, что такой механизм может приводить не к синтезу элементов, а к их разложению. Резюме автора

70852. **Аннигиляция позитронов в жидком Не. Пол, Грехэм** (Annihilation of positrons in liquid helium. Paul D. A. L., Graham R. L.), Phys. Rev., 1957, 106, № 1, 16—18 (англ.)

Показано экспериментально, что в жидком Не наблюдаются 3 времени жизни τ позитронов. При 4,2° К и давл. 1 *ат* среднее τ наиболее долгоживущей компоненты равно $(9{,}1 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-8}$ сек. Экспериментально показано, что этот случай соответствует аннигиляции позитрония в $1^3\,S_1$-состоянии. Число самых короткоживущих позитронов ($\tau \sim 10^{-10}$ сек.) невелико. Короткоживущая компонента связана с аннигиляцией в $1^1\,S_0$-состоянии. Из резюме авторов

70853. **Аннигиляция позитронов в жидком Не. Уаккерл, Стамп** (Annihilation of positrons in liquid helium. Wackerle Jerry, Stump Robert), Phys. Rev., 1957, 106, № 1, 18—20 (англ.)

Изучена аннигиляция позитронов в жидком Не при 4,2° К. Установлены 3 значения среднего времени жизни: $\tau_1 < 5 \cdot 10^{-10}$, $\tau_2 = (2{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}$ и $\tau_3 = (1{,}2 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-7}$ сек. Время жизни τ_3 имеют (16±2) % всех аннигилирующих в жидкости позитронов. Трехквантовая аннигиляция составляет 15% от общего числа аннигиляций позитронов. Отсюда следует, что из указанных трех групп позитронов первые соответствуют парапозитронию, вторые аннигиляции в свободном состоянии, а третьи — ортопозитронию. Из резюме авторов

70854. **γ-Лучи, испускаемые Na и Cd при захвате медленных нейтронов. Моц** (Slow-neutron capture gamma rays from sodium and cadmium. Motz Henry T.), Phys. Rev., 1956, 104, № 5, 1353—1364 (англ.)

С помощью спектрометра с тонкой магнитной линзой в интервале энергий от 300 *кэв* до 3 *Мэв* изучались спектры комптон-электронов и фотоэлектронов, отвечающих γ-лучам р-ций $Na^{23}(n,\gamma)Na^{24}$ и $Cd^{113}(n,\gamma)Cd^{114}$, и спектр электронов внутренней конверсии γ-лучей р-ции $Cd^{113}(n,\gamma)Cd^{114}$. 4 из 9 γ-линий Na приписаны определенным переходам на основании значений энергии уровней, известных из р-ции $Na^{23}(d,p)Na^{24}$; остальные 5 приписаны вероятным переходам на основании данных об энергии и интенсивности. Рассмотрение спектра электронов внутренней конверсии Cd^{114} позволило обнаружить состояние 0+ с энергией 1308±3 *кэв*. Резюме автора

70855. **Вклад кулоновского возбуждения в неупругое рассеяние в интервалах между ядерными резонансами. Теммер, Хейденберг** (Contribution of Coulomb excitation to inelastic scattering between nuclear resonances. Temmer G. M., Heydenburg N. P.), Phys. Rev., 1956, 104, № 4, 989—992 (англ.)

Определены относительные выходы из тонких (~ 10 *кэв*) мишеней γ-лучей F^{19} (198 *кэв*) и Na^{23} (446 *кэв*), возбуждаемых протонами и α-частицами. Для определения мультипольности перехода, вызванного кулоновским возбуждением, применяется метод, основанный на сравнении выходов, полученных с помощью частиц с различными отношениями масса/заряд. Резюме автора

См. также: Ядерная аппаратура 72017. Радиоактивные изотопы 71044, 71045, 71049

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

70856. **Самосогласованное поле без обмена для двукратно ионизованного кобальта. Арияма, Каяма, Сугимото** (Self-consistent field without exchange for doubly ionized cobalt. Ariyama Masataka, Kayama Kunihusa, Sugimoto Masayoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 3, 285—291 (англ.)

По методу самосогласованного поля без обмена произведен расчет электронной конфигурации $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^7$ иона Co^{2+}. Волновые функции исходного приближения построены с помощью дифференциального анализатора, а конечное приближение найдено путем численного интегрирования. Табулированы результаты: $Y_{nl}(\rho)$, $2Z_{nl}(\rho)$ и $2Z_{p,\,nl}$ как функции от ρ. Приводятся также значения параметров энергии ε_{nl}, интегралов $\int_{-\infty}^{\infty} y_{nl}{}^2 \rho d\rho$, вкладов электронов оболочки (*n*, *l*) в потенциал в месте расположения ядра $-2V_0(n, l)$ и максим. значения $\Delta Z_p(n, l)$, характеризующие степень самосогласованности расчетов. Обозначения: $\rho = \lg 1000\, r$; $Y_{nl} = r^{1/2} P_{nl}$; $P_{nl}(r)$ — радиальная часть волновой функции электрона с квантовыми числами *n* и *l*, связанная с полной волновой функцией электрона равенством: $\psi_{nl} = P_{nl}(r)\, r^{-1} \psi(\theta, \varphi)$. Эффективные заряды $Z(nl; r)$ и $Z_p(nl; \rho)$ определяются

XUM

равенствами: $Z(nl;\ r) = N_{nl}\ \{1 - \int_0^r P_{nl}^2 dr \mid \int_0^\infty P_{nl}^2 dr\}$; $Z_p(nl;\ \rho) = e^\rho \int_0^\rho e^{-\rho} Z(nl,\ \rho)\, d\rho$. Степень самосогласованности расчета: изменение величины $Z_p(nl;\ \rho)$ в конечном приближении заключено в пределах $|\Delta Z_p(n, l)| \leqslant$ $\leqslant 0{,}01$ (для всех n и l). Вычислены также значения спектроскопич. интегралов Слейтера, параметра спин-орбитального взаимодействия и расстояния некоторых мультиплетов иона Co^{2+}. Отклонения абс. значений перечисленных величин от эксперимента не превосходит 5%, но вычисленный порядок расположения уровней ^4P и ^2G оказывается неправильным. Т. Ребане

70857. Простая аналитическая волновая функция для состояния $1s2s^1S$ атома гелия. Марриотт, Ситон (A simple analytic wave function for He $1s2s$ ^1S. Marriott R., Seaton M. J.), Proc. Phys. Soc., 1957, A70, № 4, 296—298 (англ.)

Предлагается следующая приближенная аналитич. оординатная волновая функция для состояния $1s2s^1S$ атома He: $\Psi = 2^{-1/2}[u_{1s}(r_1)\,u_{2s}(r_2) + u_{1s}(r_2)\,u_{2s}(r_1)]$; $u_{1s}(r) = M\,(4\pi)^{-1/2} e^{-\alpha r}$; $u_{2s}(r) = N\,(4\pi)^{-1/2}[e^{-\beta r} - Sre^{-\gamma r}]$ ($\alpha = 2{,}00$; $\beta = 1{,}136$; $\gamma = 0{,}464$; $M = (32)^{1/2}$; $N = 0{,}568$; $S = 0{,}317$). Вариационные параметры β, γ и S определены из условий минимума энергии состояния $1s2s^1S$ и ортогональности функции Ψ к приближенной волновой функции основного состояния атома гелия $(1s)^2$: $(Z^3/\pi)\exp\{-Z(r_1 + r_2)\}$ (Hylleraas E. A. Z. Phys., 1929, 54, 347). Производится сравнение значений энергии, среднего квадрата радиуса орбиты электрона и поперечного сечения фотоионизации, вычисленных с волновой функцией Ψ и с функциями, предложенными ранее (Morse P. M. и др., Phys. Rev., 1935, 48, 948; Coolidge A. S., James H. M., Phys. Pev., 1936, 49, 676). Оказывается, что функция Ψ значительно точнее, чем приближенная функция Морзе, Юнга и Гурвица, но уступает в точности функции Джеймса и Кулиджа, отклоняясь от нее при больших значениях r. Т. Ребане

70858. Программа расчета волновых атомных функций. Пайпер (A digital computer program for determining atomic-wave functions. Piper W. W.), Commun. and Electronics, 1956, № 24, 152—155 (англ.)

Рассматривается метод построения программы для вычисления волновых функций системы n электронов по ур-ниям Хартри — Фока. Ур-ния составляются в разностном виде и решаются методом итераций, в котором можно исходить из очень грубого приближения. Благодаря быстрой сходимости уже 2—3 итерации дают точность до 0,01%, причем расчеты занимают до 5 час. Этот метод позволяет достаточно быстро получить волновые функции системы с большим числом электронов (применительно к твердым телам и другим многочастичным проблемам). Сообщается также, что указанный метод уже используется для составления различных программ для вычисления волновых функций ионных кристаллов. А. Зимин

70859. Сверхтонкая структура Cu^{63} и Cu^{65}. Дин, Лью (Hyperfine structure of Cu^{63} and Cu^{65}. Ting Y., Lew H.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 581—588 (англ.)

Методом магнитного резонанса в атомном пучке измерена величина сверхтонкого расщепления основного электронного состояния изотопов Cu^{63} и Cu^{65}: $\Delta\nu(Cu^{63}) = 11733{,}83 \pm 0{,}01$ и $\Delta\nu(Cu^{65}) = 12568{,}81 \pm \pm 0{,}01$ *Мгц*. Величина аномалии сверхтонкой структуры $\Delta = (\Delta\nu_{63} \cdot \mu_{65})/(\Delta\nu_{65} \cdot \mu_{63}) - 1 = +(15 \pm 2) \cdot 10^{-5}$, где μ — ядерный магнитный момент. Величина отношения магнитных моментов взята из работы Уалхли (не опубликована). Эксперим. значение аномалии совпадает по порядку величины с теоретич. данными. Определены g-факторы Ланде основного состояния этих изотопов: $g_J(Cu^{63}) = g_J(Cu^{65}) = 2(1{,}00125 \pm \pm 0{,}00053)$. Н. Яшин

70860. Зеемановское расщепление линий ядерного квадрупольного резонанса. Дин Ю., Мангринг, Вильямс (Zeeman spletting of nuclear quadrupole resonance lines. Ting Yu, Manring Edward, Williams Dudley), Phys. Rev., 1953, 92, № 6, 1581 (англ.)

См. также: Сверхтонкая структура основного состояния трития 70846

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *А. А. Мальцев, Е. М. Попов*

70861. Адиабатическое взаимодействие электронного и ядерного движения в молекулах. Далгарно, Мак-Карролл (Adiabatic coupling between electronic and nuclear motion in molecules. Dalgarno A., McCarroll R.), Proc. Roy. Soc., 1956, A237, № 1210, 383—394 (англ.)

С помощью ранее разработанного метода (Born M., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl., 1951, 1; van Vleck J. H., J. Chem. Phys., 1936, 4, 327) проведен анализ адиабатич. взаимодействия электронного и ядерного движения в двухатомных молекулах, причем в основном исследованы конфигурации, в которых ядра сильно удалены. Собственные функции гамильтониана системы n электронов массы m и двух ядер массы M_a и M_b определяются как линейная комбинация собственных функций гамильтониана, в котором не учитывается взаимодействие электронов и ядер. В адиабатич. приближении учитываются лишь диагональные элементы возмущения. В приближении большого межъядерного расстояния R найдено, что если молекула разделяется на два атома в состоянии S, то связь электронного и ядерного движения дает пренебрежимо малый вклад в потенциальную энергию: в первом приближении он равен доле m/M кинетич. энергии электронов. Если, по крайней мере, один из атомов обладает не нулевым орбитальным моментом, то вклад электронно-ядерного взаимодействия в энергию оказывается существенным. Колич. расчеты проведены для состояний $1S\sigma_g$ и $2_p\sigma_u\ H_2^+$ и $^1\Sigma_g$ и $^3\Sigma_u\ H_2$ при любых R. При расчете состояния $1S\sigma_g\ H_2^+$ использованы как точные значения волновых функций гамильтониана с фиксированными ядрами, так и приближение ЛКАО и приближение объединенных атомов. Показано, что приближение ЛКАО при больших R дает результаты в хорошем соответствии с полученными с помощью точных волновых функций. Связь электронного и ядерного движений приводит к дополнительному отталкиванию ядер при $R < 2a_0$, максим. значение поправки 0,0008 R_y при $R = 0$, и дополнительному притяжению при $R > 2a_0$; максимум 0,0001 R_y при $R = 3a_0$. Статич. энергия диссоциации меняется лишь на 0,00001—0,00002 R_y для H_2^+, HD^+ и D_2^+. Полученные результаты не согласуются с вычисленными ранее другим методом (РЖХим, 1956, 53598). В случае состояния $2p\sigma_u\ H_2^+$ рассматриваемое взаимодействие также пренебрежимо мало в значительной области изменения R, но стремится к бесконечности при $R \to 0$. Эффект незначителен при всех $R > a_0$ также для состояний $^1\Sigma_g$ и $^3\Sigma_u H_2$. Получены асимптотич. выражения энергии при боль-

ших R и показано, что малый поправочный член энергии соответствует притяжению. Т. Бирштейн

70862. **Исследование нафталина методом молекулярного самосогласованного поля. Кольбу, Пюльман** (Sur l'étude du naphalène par la méthode du champ moléculaire selfconsistant. Kolboe Stein, Pullman Alberte), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 16, 2166—2168 (франц.)

По методу ЛКАО с самосогласованием произведен расчет индексов связей и энергий электронных переходов в молекуле нафталина. Показано, что π-электронный заряд почти равномерно распределен между всеми атомами углерода. Вычисленные порядки связей $P_{1,2} = 0{,}868$, $P_{2,3} = 0{,}413$, $P_{1,9} = 0{,}395$, $P_{9,10} = 0{,}729$ передают в согласии с опытом значительную двоесвязность центральной связи 9,10 и связи 1,2. Оценка межатомных расстояний на основании вычисленных порядков связей преувеличивает расстояния 2,3 и 9,10. Найденные значения уровней энергии низших возбужденных состояний равны (в *эв*) B_{3u} 8,14; B_{3u} 8,24; B_{2u} 8,37; A_g 9,31; B_{2u} 10,30. Включение взаимодействия конфигураций снимает приближенное вырождение первых двух уровней B_{3u} и дает B_{3u} 7,11, B_{3u} 9,27. Для ряда электронных переходов определены направления поляризации и рассчитаны интенсивности, удовлетворительно согласующиеся с опытными данными. М. Адамов

70863. **Расчет основного состояния ацетилена по методу самосогласованных молекулярных орбит в приближении ЛКАО. Маэда** (アセチレン基準状態の LCAO SCF MO. 前田史郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 1, 36—40 (японск.)

По методу самосогласованных МО произведен расчет основного эл ктронного состояния молекулы ацетилена для равновесного расположения ядер С и Н. Электроны K-оболочек атомов С предполагаются «вдавленными» в ядра С. Молекулярные орбиты остальных 10 электронов молекулы строятся в виде линейных комбинаций слейтеровских $1s$-орбит атомов Н, $2s$- и $2p$-орбит атомов С. Для расчета нетабулированных многоцентровых интегралов используются приближенные методы (Mulligan J. F., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 347; Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 1949, **46**, 497). Первые два вычисленных потенциала ионизации основного состояния ацетилена: 10,37 *эв* и 19,57 *эв* (эксперим. значение 1-го потенциала ионизации 11,35—11,43 *эв*, полуэмпирич. значение 2-го потенциала ионизации 13—14 *эв*). Из значений коэф. при отдельных атомных орбитах вычислены электрич. заряды атомов С(−0,033 e) и Н(+0,033 e). Вычислены значения дипольного момента связи С — Н: μ(С− — Н+) = 1,08 D (включая дипольный момент электронов связи С — С) и μ(С+ — Н−) = 1,03 D (без учета дипольного момента, создаваемого электронами связи С≡С). Абс. значения этих же величин, определенные по интенсивностям ИК-спектров: $|\mu(\text{C}-\text{H})| = 1{,}05D$; $|q_c| = 0{,}206e$. Т. Ребане

70864. **Химическая связь. Одномерная модель типа квадратного колодца. Барроу** (Chemical bond: A one-dimensional, square well-type model. Barrow Gordon M.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 558—562 (англ.)

Модель потенциального ящика (ПЯ) используется для описания σ-связи. Одномерные атомные волновые функции (ВФ) получаются при моделировании каждого из атомов связи прямоугольным ПЯ с бесконечно высокой стенкой с одной стороны и конечной стенкой — с другой. Моделируя связь совокупностью двух таких ПЯ, расположенных на подходящем расстоянии друг от друга, можно сопоставить точное решение для ПЯ: $V = \infty$ $(x < 0)$; $V = -V_{\text{I}}$ $(0 < x < d)$; $V = 0 (d < x < r)$; $V = -V_{\text{II}} (r < x < r + d)$; $V = \infty$ $(x > r + d)$, с решениями, полученными методами МО и ВС с использованием вышеописанных атомных ВФ в качестве АО. Гетерополярные связи моделируются совокупностью двух ПЯ неодинаковой глубины, что отражает разность электроотрицательностей атомов, образующих связь. Сохраняя постоянной суммарную глубину обоих ПЯ, рассчитывают ВФ и энергию для целого ряда разностей; при этом оказывается, что модель позволяет получить добавочную энергию и ионный характер связи в удовлетворительном согласии с обычной шкалой электроотрицательности. Использованная простая модель отражает основные свойства σ-связей. Н. Гамбарян

70865. **Металлическая модель и π-электронная поляризуемость молекулы бензола. Ковнер М. А.**, Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 3, 304—309

Автор вычисляет π-электронную поляризуемость бензола в плоскости кольца по ф-ле $\alpha_\pi(\nu) = 4\nu_1 |p|^2 / h(\nu_1^2 - \nu^2)$ (1), где ν_1 и p — частота и матричный элемент переходного дипольного момента. Для расчета p используются 3 вида замкнутых одномерных потенциальных ящиков (ПЯ) с бесконечными стенками. Значения ν_1 и p для ПЯ с постоянным, приравненным нулю потенциалом, вычисленные ранее (Волькенштейн М. В., Боровинский Л. А., Докл. АН СССР, 1952, 85, 737), при подстановке в (1) дают для λ 4358 А $\alpha_\pi(\nu) = 9{,}40$ А^3 и для статич. поляризуемости $\alpha_\pi(0) = 7{,}63$ А^3, т. е. завышенные значения. Значения ν_1 и p для ПЯ с косинусоидальным периодич. потенциалом (РЖХим, 1954, 32 000) при любых высотах барьера V_0 таковы, что еще увеличивают значение α_π. При решении задачи для ПЯ с прямоугольным периодич. потенциалом волновые функции и их производные должны удовлетворять 24 условиям непрерывности на границах потенциальных гор ($V = V_0$) и долин ($V = 0$). Численное решение соответствующего векового ур-ния при нескольких значениях V_0 показывает, что при увеличении V_0 происходит сближение уровней и уменьшение частоты электронного перехода. Подстановка в (1) значений p, вычисленных с помощью волновых функций, определенных при $V_0 = 8h / 72ma^2 \approx 16$ *эв*, и соответствующей частоты перехода приводит к $\alpha_\pi(\nu) = 9{,}12$ А^3 (λ 4358 А) и $\alpha_\pi(0) = 6{,}97$ А^3, что мало отличается от результатов при $V = 0$. Н. Гамбарян

70866. **Классификация π-электронных состояний. Симпсон** (Classification of π-electron states. Simpson William T.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3585—3590 (англ.)

Состояния π-электронов в молекуле подразделены на два типа. К первому типу, (N_l), отнесены состояния, возникающие вследствие резонанса между так называемыми нормальными структурами, характеризующимися в рамках классич. теории валентности наибольшей стабильностью (напр. две структуры Кекуле в бензоле, три — в нафталине и т. д.). Остальные состояния отнесены к возбужденным, (E_l), возникающим вследствие резонанса между возбужденными структурами. Согласно автору, в реальной системе между состояниями N_l и E_l также имеет место взаимодействие, которое и определяет экспериментально наблюдаемые термы. Из представлений автора следует, что все спектральные переходы, наблюдающиеся у полиенов, относятся к типам N—E. Подробно анализируются возбужденные состояния в молекулах бензола, азулена и нафталина. Показано, что первые спектральные переходы в этих молекулах относятся к переходам типа N — N. В. Алексанян

XUM

70867. π-Электронные поляризуемости некоторых гонденсированных ароматических молекул. Коан, Коулсон, Джеймисон (π-Electron polarizabilities of some condensed aromatic molecules. Cohan Norah V., Coulson C. A., Jamieson J. B.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 5, 582—588 (англ.)

Выведена ф-ла, приближенно выражающая электрич. поляризуемость π-электронов молекулы с сопряженными связями через взаимные (атом — атом) поляризуемости $\pi_{j,\,k}$. Для поляризуемости α_x вдоль одного из главных направлений в плоскости молекулы ф-ла имеет вид $\alpha_x = -e^2\Sigma_{j=1}^{n}\Sigma_{k=1}^{n}\pi_{j,\,k}x_jx_k$ (1), где j и k — номера атомов углерода, x_j и x_k — их абсциссы. Главные значения α_x и α_y, выраженные в единицах $A^2e^2\beta^{-1}$, вычислены по ф-ле (1) для молекул бензола, нафталина, антрацена, нафтацена, фенантрена и хризена с использованием величин π_{jk}, найденных по стандартному методу МО — ЛКАО без учета наложения. С целью ориентировочной оценки вклада α_σσ-связей СС и СН в поляризуемость применяется аддитивная схема, причем предполагается, что поляризуемость в направлении, перпендикулярном к плоскости молекулы, имеет исключительно σ-характер. Оценивая эмпирическое α_π как разность между полной поляризуемостью молекулы и «аддитивным» значением α_σ, авторы находят, что результаты их расчета α_π удовлетворительно согласуются с опытом. Рассматривается изменение π-электронной поляризуемости, вызванное заменой одного из атомов углерода в углеводороде гетероатомом. Если гетероатом заменяет атом углерода с номером h, то при расчете α_x по (1) нужно к значениям $\pi_{j,\,k}$ добавить член $^1/_2\Delta\alpha_h{}^2\partial^2\pi_{jk}/\partial\alpha_h{}^2$, где $\Delta\alpha_h$ — разность между кулоновскими интегралами гетероатома и атома С. На примере молекулы пиридина показано, что включение атома азота мало изменяет π-электронную поляризуемость молекулы бензола. М. Адамов

70868. Реакционная способность скрученных или растянутых двойных связей C=C. Шварт, Левитт (Reactivities of twisted or stretched C=C double bonds. Szwarc M., Leavitt F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3590—3593 (англ.)

Ранее было показано, что логарифм сродства ароматич. углеводородов к радикалу CH_3 линейно зависит от энергии локализации C_i β, где C_i — численный коэф., определяемый формой векового ур-ния, β — резонансный интеграл. Высказано предположение, что сродство двойной связи к радикалу будет возрастать в тех случаях, когда взаимодействие π-электронных облаков ослаблено, вследствие чего уменьшена величина β. Высказанное предположение проверено исследованием таких ароматич. соединений, конфигурация которых из-за стерич. препятствий неплоская (производные бенз-(С)-фенантрена), а также соединений с двойной связью, которая вследствие особенностей геометрии молекул скручена (*бис*-дифениленэтилен и фенилдифениленэтилен) или растянута (аценафтален). Во всех перечисленных случаях реакционная способность двойной связи значительно завышена. В. Алексанян

70869. Квантовомеханическое исследование ковалентных связей бор — бор в кристаллах некоторых боридов металлов. Флудмарк (A quantum theoretical study of the covalent boron — boron bonds in crystals of some metal borides. Flodmark Stig), Arkiv. fys., 1955, **9**, № 4, 357—376 (англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1955, 36629). Г. Юрков

70870. Значение дважды возбужденных конфигураций для интерпретации электронных спектров. Меррелл, Мак-Юэн (Importance of doubly excited configurations in the interpretation of electronic spectra. Murrell J. N., McEwen K. Lenore), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1143—1149 (англ.)

В развитие предыдущих работ (РЖХим, 1956, 38663, 60720) исследовано значение дважды возбужденных конфигураций (ДВК) для интерпретации спектра поглощения бензола (I) и теории индуктивного (ИЭ) и мезомерного (МЭ) эффектов. Приведены ф-лы для энергий ДВК и энергий взаимодействия ДВК с однократно возбужденными конфигурациями и основным состоянием. Показано, что энергии нижних возбужденных состояний I хорошо определяются и без учета ДВК, но для высших состояний I учет ДВК может иметь большое значение. Так, с введением ДВК появляется состояние E_{2g} с энергией (7,013 *эв*), сравнимой с энергией состояния E_{1u} (7,003 *эв*). С учетом ДВК вычислены ИЭ и МЭ для α-полосы I при различном числе (n) и положении заместителей (X) в единицах квадратов параметров δ_r и β_{rs}, характеризующих X. Введение ДВК исправляет знаки слабых МЭ и знак ИЭ в случае 1,3-дифторбензола. Энергии ДВК с переносом электронов отличаются от сумм энергий отдельных возбуждений лишь небольшими обменными членами. Выведено условие для потенциалов ионизации X (I), при котором X производит слабый МЭ, подчиняющийся теории возмущений второго порядка и не зависящий от n и положения X: $I - 9{,}06 > \beta / 6^{1/2}$. Экспериментальные $\Delta E_\alpha / n$ отложены на графиках относительно вычисленных ИЭ / n. Точки для каждого X хорошо ложатся на прямую, за исключением точек, соответствующих *орто*-производным. Из графиков, полученных для 1-, 1,3-, 1,4- и 1,3,5-производных, вычислены параметры X (перечисляются X, β_{rs}, $|\delta_r|$ в *эв*): F, —1,435, 1,069; CH_3, —2,626, 0,386; Cl, —3,084, 0,684; OH, —3,124, 1,603. Из сравнения вычисленных и эксперим. спектров 1,3- и 1,4-хлор- и фтортолуолов и крезолов делается вывод, что δ_r метильной группы имеет тот же знак, что и δ_r галогенов. Г. Дядюша

70871. Ориентационные эффекты в неорганических реакциях замещения. Часть I. Гипотеза для объяснения явления *транс*-влияния. Чатт, Данкансон, Венанци (Directing effects in inorganic substitution reactions. Part I. A hypothesis to explain the trans-effect. Chatt J., Duncanson L. A., Venanzi L. M.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4456—4460 (англ.)

Высказано предположение, что явление *транс*-влияния, наблюдаемое для р-ций замещения в плоских квадратных и октаэдрич. комплексах, обусловлено способностью *транс*-ориентирующего адденда образовать дативную π-связь с центральным ионом за счет оттягивания его несвязанных *d*-электронов. Образование такой связи возможно лишь при наличии у аддента свободных орбит. Связь центрального иона с аддендом приобретает частично двойной характер. Оттягивание *d*-электрона к аддеңду вызывает, с другой стороны, уменьшение плотности электронов у центрального иона в *транс*-положении, что в свою очередь приводит к уменьшению энергии активации в р-циях замещения с нуклеофильными заместителями. Это объясняет малую скорость при замещении в *цис*-положении и большую скорость при замещении в *транс*-положении. В. Алексанян

70872. Сродство к протону. Лонге-Хиггинс (Proton affinities. Longuet-Higgins H. C.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 825—835 (англ.)

Сродство к протону определяется как ΔE р-ции $B + H^+ \rightarrow A$ и может быть найдено по ф-ле $\Delta E =$

$=\int_0^1 \Phi(r_0, \lambda)\,d\lambda$, где $\Phi(r_0, \lambda)$ — потенциал всех, кроме протона, ядер и электронов молекулы основания в точке локализации протона r_0, при допущении, что в этой точке находится заряд λe. Доказывается, что производная $\partial\Phi/\partial\lambda$ всегда отрицательна, откуда следует, что всякая молекула, не несущая положительного заряда, обладает некоторой конечной ΔE. ΔE тем больше, чем меньше электростатич. потенциал в r_0 и чем больше изменение потенциала в этой точке при локализации в ней протона, т. е. чем больше поляризуемость электронного облака молекулы в r_0. Потенциал и поляризуемость в r_0 определяются в основном общим зарядом молекулы, соседними к r_0 зарядами и диполями, электронной плотностью в r_0, кроме того, поляризуемость сильно зависит от сопряжения. Увеличению ΔE способствует наличие неподеленных пар, особенно локализованных, однако заметной ΔE могут обладать и соединения, не обладающие неподеленными парами, в частности ароматич. углеводороды (АУ). Приводятся приближенные методы оценки относительной основности АУ и различных положений в них. Основность можно характеризовать распределением зарядов и самополяризуемостей. Сведя протонирование АУ к выключению из системы сопряжения двух электронов и одного атома (на котором локализуется протон), удается приближенно рассчитать ΔE. Н. Гамбарян

70873. **Термодинамические величины, полученные методом электронного удара для ацетилена и замещенных ацетиленов. Котс, Андерсон** (Thermodynamic data from electron-impact measurements on acetylene and substituted acetylenes. Coats Fred H., Anderson Robbin C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1340—1344 (англ.)

На масс-спектрометре (путем экстраполяции кривых появления к нулю ионного тока) измерены следующие потенциалы появления ионов, образующихся при электронной бомбардировке 1-бутина, диацетилена, 1-бромпропина-1, 1-хлорпропина-1, феноксиацетилена, на основе которых рассчитаны для C_2H_2 теплоты образования (в *ккал/моль*): $\Delta H(C_2H) = 112$, $\Delta H(CH) = 102$, $\Delta H(C_2H_2^+) = 318$, $\Delta H(C_2H^+) = 373$, $\Delta H(C_2^+) = 456$, $\Delta H(CH^+) = 358$, $\Delta H(C^+) = 430$; энергии диссоциации: $D(HC_2—H) = 110$, $D(C_2—H) = 130$, $D(HC{\equiv}CH) = 150$, $D(C—H) = 120$, $D(C—C) = 150$. Величины $\Delta H(C_2H)$ и $D(C_2H—H)$ различны, если их вычислять на основании данных для разных исследованных молекул, что качественно объясняется наличием у ионов C_2H^+ из 1-бутина начальной кинетич. энергии. По потенциалам появления рассчитаны верхние пределы следующих энергий диссоциации (в *ккал/моль*): $D(CH_3—C_2H) = 100$, $D(C_2H_5—C_2H) = 97$, $D(HC_2—C_2H) = 122$, $D(H—CH_2CCH) = 82$, $D(H—CH_2CH_2CCH) = 77$, $D(H—CH_2CCCH_3) = 91$, $D(CH_3—CH_2CCH) = 59$, $D(CH_3—CCCH_3) = 73$, $D(C_6H_5—OC_2H) = 53$, $D(CH_3CC—Br) = 66$, $D(CH_3CC—Cl) = 63$. Е. Франкевич

70874. **Обнаружение в масс-спектре метана диссоциации, индуцированной столкновениями. Мелтон, Розенсток** (Collision — induced dissociations in the mass spectrum of methane. Melton C. E., Rosenstock H. M.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 568—571 (англ.)

Изучалась диссоциация ионов CH_4^+, CH_3^+, CH_2^+ и CH^+, имеющих энергию 2100 *эв*, при столкновениях с молекулами остаточного газа в трубке масс-спектрометра. Обнаружены следующие процессы диссоциации при столкновениях: $CH_4^+ \to CH_3^+$, $CH_4^+ \to CH_2^+$, $CH_4^+ \to CH^+$, $CH_4^+ \to C^+$; $CH_3^+ \to CH_2^+$, $CH_3^+ \to CH^+$, $CH_3^+ \to C^+$; $CH_2^+ \to CH^+$, $CH_2^+ \to C^+$. Исследование зависимости интенсивности ионных токов, соответствующих дробным кажущимся массам, от давления остаточного газа в анализаторе (до $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст.) показало, что все наблюдаемые процессы диссоциации ионов происходят в результате одиночных столкновений, так что график относительного избытка ионов как функции давления представляет собой прямую линию. Частицы — продукты диссоциации — получают кинетич. энергию только в следующих процессах: $CH_4^+ \to CH^+$ и $CH_4^+ \to C^+$. Сравнение относительных ионных токов, обусловленных диссоциацией при столкновении, и токов, обусловленных бомбардировкой электронами, показало, что распределения интенсивностей в обоих случаях весьма подобны. Измерена величина сечения процесса диссоциации при столкновении $CH_4^+ \to CH_3^+ + H$ ($\sigma = 1 \cdot 10^{-16}$ *см*²). Е. Франкевич

70875. **Масс-спектрометрическое определение структуры фтиоцерола. Рюхаге, Стенхаген, Сюдов** (Mass spectrometric determination of the structure of phthiocerol. Ryhage Ragnar, Stenhagen Einar, Sydow Erik von), Acta chem. scand., 1957, 11, № 1, 180—181 (англ.)

Сравнение масс-спектров фтиоцерола, 16,17-дигидроксидутриаконтана и 2,4-дигидроксиэйкозана позволило установить эмпирич. ф-лу и строение фтиоцерола. Последняя имеет вид: $C_{35}H_{69}(OH)_2OCH_3$. Молекула фтиоцерола является одним из 16 возможных стереоизомеров 3-метокси-4-метил-11,13-дигидроксиэтратриаконтана. Е. Франкевич

70876. **Линейные отношения между значениями работ ионизации в гомоизоэлектронных системах. Рихтер А. Ф.**, Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 2, 349—355 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1957, 29550.

70877. **Сенсибилизированная фотоионизация в дальней ультрафиолетовой области. Танака, Стиси** (Sensitized photoionization in far ultraviolet. Tanaka Ikuzo, Steacie E. W. R.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 715—716 (англ.)

Изучена сенсибилизация фотоионизации (СФ) криптоном в дальней ультрафиолетовой области, которая заключается в том, что в смеси атомов А и молекул В при освещении резонансной линией А имеет место процесс $A^* + B \to A + B^+ + e^-$. Это явление наблюдается в том случае, когда энергия, соответствующая линии А больше, чем потенциал ионизации В. СФ изучалась на примере газовой смеси NO + Kr. Получена экспоненциальная зависимость ионного тока NO от давления криптона. Приведена схема механизма реакции ионизации. Криптоновая СФ ацетона и анизола дала подобные результаты. СФ была также получена с ксеноном и аргоном. Е. Москвитина

70878. **Эмиссионная способность двухатомных газов в инфракрасной области. Пеннер** (Infrared emissivity of diatomic gases. Penner S. S.), Nat. Bur. Standards Circ., 1954, № 523, 75—85 (англ.)

Дана сводка соотношений, позволяющих вычислять эмиссионную способность двухатомных газов в ИК-области на основании эксперим. данных по интегральному поглощению с учетом ударного уширения полос вращательной структуры. Вычисления для CO находятся в хорошем согласии с экспериментом. Р. Васильев

70879. **Об основных электронных состояниях молекул окислов элементов II группы. Вейц И. В., Гурвич Л. В.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 2, 145—149

Из зависимости логарифма константы равновесия диссоциации CaO (I) и SrO (II) в пламени от т-ры (РЖХим, 1956, 6113, 74133) вычислены при 2862 и 2717°K энергии диссоциации (D) I и II, равные 120,7 и 112,6 *ккал/моль* соответственно D_0 (I) = 116,6 и D_0 (II) = 109,3 *ккал/моль*. Хорошее согласие со значениями, полученными ранее из ур-ния $D_{0^\circ K} = T\,(\Delta\Phi^* - R\ln K_p)$ для $^1\Sigma$-состояний молекул I и II (см.

ХИМ

ссылку), приводит к выводу, что ${}^1\Sigma$-состояние является основным для молекул **I** и **II**. Показано, что это не противоречит правилам корреляции. В. Колесов

70880. Некоторые инфракрасные полосы окиси ванадия. Лагерквист, Селин (Some infrared bands of vanadium oxide. Lagerqvist Alvin, Selin Lars-Erik), Arkiv fys., 1957, **11**, № 5, 429—430 (англ.)

На спектрографах с диффракционной решеткой сняты в ИК-области при 10 470 Å семь полос с красным оттененком, предположительно относящихся к VO с переходом в основное состояние, которое до сих пор не известно. А. Мальцев

70881. Спектр испускания AlF в вакуумной ультрафиолетовой области. Ноде, Хьюго (The emission spectrum of AlF in the vacuum ultraviolet. Naudé S. M., Hugo T. J.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 1, 64—70 (англ.)

В области 52 000—59 000 *см*$^{-1}$ сфотографированы с большим разрешением две системы полос AlF ($B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ и $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$). Для некоторых полос удалось выполнить вращательный анализ. Начала полос систем описываются соответственно ур-ниями $\nu_0 = 54250{,}8_1 + 866{,}6_0 (v' + {}^1/_2) - 7{,}4_5 (v' + {}^1/_2)^2 - 0{,}04_5 (v' + {}^1/_2)^3 - 801{,}9_5 (v'' + {}^1/_2) + 4{,}7_0 (v'' + {}^1/_2)^2$ и $\nu_0 = 57687{,}5_4 + 938{,}3_9 (v' + {}^1/_2) - 5{,}18 (v' + {}^1/_2)^2 - 801{,}9_5 (v'' + {}^1/_2) + 4{,}7_0 (v'' + {}^1/_2)^2$. Приведена таблица колебательных и вращательных постоянных, где соответственно для состояний $X^1\Sigma^+$ и $B^1\Sigma^+$ $B_e = 0{,}552_{28} \pm 0{,}0001$; $0{,}578_{34} \pm 0{,}0002$; $\alpha_e = 0{,}004_{83} \pm 0{,}0001$; $0{,}004_{71} \pm 0{,}0001$; $D = 9_7 \cdot 10^{-7}$; $9_6 \cdot 10^{-7}$ *см*$^{-1}$. Даны также уточненные значения T_e для состояний $A^1\Pi$, $B^1\Sigma$, $C^1\Sigma$ и $D^1\Delta$, равные соответственно $43947{,}9_9$, $54282{,}4_5$, $57687{,}5_4$ и $61227{,}0_0$ *см*$^{-1}$. В. Дианов-Клоков

70882. Спектр поглощения CO в вакуумной ультрафиолетовой области. Танака, Джерса, Ле-Бланк (Absorption spectrum of CO in the vacuum ultraviolet region. Tanaka Y., Jursa A. S., LeBlanc F.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 4, 862—866 (англ.)

Спектр поглощения CO исследовался в области 1070—2500 Å при давл. CO 0,01—600 *мм* рт. ст. в кювете длиной 8 *см*. Источником непрерывного спектра служили континуумы Ar, Kr и H (РЖХим, 1956, 15286, 45979). Большинство обнаруженных полос образует прогрессии (v', 0) интеркомбинационных систем $a - X$, $a' - X$, $d - X$ и $e - X$ ($v'_{(\text{макс.})}$5, 21, 21 и 17). Часть полос образует прогрессии (v',0) и (v',1) четвертой положительной системы $A - X$ ($v'_{(\text{макс.})}$20 и 13). Несколько полос отнесены к переходам $B - X$, $C - X$ и $E - X$. 23 полосы остались неотнесенными. В системе $A - X$ измерен изотопич. сдвиг полос. Линейная экстраполяция полос в состояниях a', d и A приводит к величинам, подтверждающим значение D_0(CO) = 11,111 *эв*. Колебательные постоянные не вычислены. В. Юнтман

70883. Прецизионное определение скорости света методом полосатых спектров. III. Ранк, Гантер, Ширер, Уиггинс (Precision determination of the velocity of light derived from a band spectrum method. III. Rank D. H., Guenther A. H., Shearer J. N., Wiggins T. A.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 2, 148—150 (англ.)

С помощью описанной ранее методики (часть II, РЖХим, 1956, 28223) с большой точностью (до 10^{-4} *см*$^{-1}$) измерены частоты 30 линий *P*- и *R*-ветвей полосы 002—000 HCN. Энергия вращательных уровней имеет вид $F(J) = BJ(J + 1) - DJ^2 (J + 1)^2 + HJ^3 (J + 1)^3$. Величина H вычислена по ф-ле для 2-атомных молекул $H_v \approx H_e = (2D_e/3\omega_e^2)(12B_e^2 - \alpha_e\omega_e) = 2{,}7 \cdot 10^{-12}$ *см*$^{-1}$. При $\omega_e = 2(B_e^3/D_e)^{1/2}$ равно 2219 *см*$^{-1}$, что близко к ν_1 для HCN. Из вращательного анализа найдено (в *см*$^{-1}$): $B'' = 1{,}478218 \pm 0{,}000008$, $B' = 1{,}457069$, $D'' = (2{,}913_7 \pm 0{,}005) \cdot 10^{-6}$, $D' = 2{,}863_7 \cdot 10^{-6}$, $\nu_0 = 6519{,}6135 \pm 0{,}0006$. Используя результаты микроволновых измерений $B_{000} = 44315{,}800 \pm 0{,}010$ (РЖХим, 1954, 23126), авторы определяют скорость света $c = 299793{,}2 \pm 1{,}8$ *км/сек*. Т. Бирштейн

70884. Спектр поглощения SeO_2. Падди-Редди, Тирувенганна-Рао (Absorption spectrum of SeO_2. Paddi Reddy S., Tiruvenganna Rao P.), Current Sci., 1957, **26**, № 1, 10—11 (англ.)

Исследован спектр поглощения SeO_2 в области 3900—5230 Å. В дополнение к полосам, известным ранее, наблюдено около 40 новых, которые укладываются в v'-прогрессию с v_1'', равным 3, 4 и 5. Уточненные значения колебательных постоянных $\nu_2' = 210$ *см*$^{-1}$ и $\nu_1'' = 940$ *см*$^{-1}$. В. Дианов-Клоков

70885. Спектры флуоресценции метилбензоата, *м*-хлортолуола и *м*-бромтолуола. Бисвас (Fluorescence spectra of methyl benzoate, *m*-chlorotoluene and *m*-bromotoluene. Biswas D. C.), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 11, 565—569 (англ.)

Изучены спектры флуоресценции метилбензоата (I) в видимой области в твердом состоянии при —180°, а также в р-ре в этиленхлорине при — 180° и *н*-гептане при —180 и +20°. Частота электронного перехода в спектре флуоресценции кристалла I равна $\nu_0 = 25\,451$ *см*$^{-1}$; в спектре присутствуют следующие колебательные частоты: 174, 219, 360, 1003, 1173, 1600 и 1722 *см*$^{-1}$. В р-рах спектры I существенно отличаются от кристалла; имеется сильная зависимость от р-рителя. Получены также в видимой области спектры флуоресценции *м*-хлор- и *м*-бромтолуолов в кристаллич. состоянии при —180°; они близки к спектрам других галогенопроизводных толуола. В. Ермолаев

70886. Об основности возбужденного акридона. Кокубун (Über die Basizität des angeregten Acridons. Kokubun Hiroshi), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 7, 233—234 (нем.)

Исследована зависимость спектра флуоресценции (Ф) акридона (I) от конц-ии ионов H_3O^+ в 50%-ном водн. спирте при 20°. При малой конц-ии H_3O^+ имеется только фиолетовая Ф (I). При увеличении конц-ии H_3O^+ появляется также голубая Ф катиона I, спектр поглощения при этом не меняется. Предполагается, что возбужденные молекулы I реагируют с ионами H_3O^+ по схеме $R^* + H_3O^+ \rightleftarrows RH^{+*} + H_2O$. Существование изобестич. точки в спектре у 414 *мμ*, а также колич. измерения подтверждают указанную схему. Подсчитано, что молекула I в возбужденном состоянии значительно более сильное основание, чем в невозбужденном. Разность энергии возбужденной молекулы I и возбужденного акридон-иона составляет 1200 *см*$^{-1}$. В. Ермолаев

70887. Влияние водородной связи на флуоресценцию некоторых π-электронных систем. Матага, Цуно (Influence of hydrogen bonding on the fluorescence of same π-electron systems. Mataga Noboru, Tsuno Shizuyo), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 10, 304—305 (англ.)

Измерено изменение выхода флуоресценции (ВФ) акридина (I) и 3,6-*бис*-тетраметиламиноакридина (II) при присоединении к ним водородной связью различных доноров в неполярном р-рителе. Относительный ВФ I равен в присутствии хлороформа 0,6, этанола 1,0, бензилового спирта 1,0, $CHCl_2COOH$ 9,5 и CCl_3COOH 11,0. Следовательно, чем выше донорность протонного соединения, тем выше ВФ I. Это авторы объясняют уменьшением, из-за водородной связи, взаимодействия между π-электронами азота и π-электронами кольца в возбужденном состоянии, что приводит к уменьшению вероятности безызлучательных переходов. В противо-

положность этому в присутствии фенола, анилина и пиррола имеет место тушение флуоресценции II, причем это тушение не зависит от вязкости. Аналогичные явления наблюдаются в случае водородной связи α,β-нафтолов и α,β-нафтиламинов с пиридином. Явление может быть сопоставлено с тушением р-рителем, описанным Боуэном и Уэстом (РЖХим, 1956, 61112).

В. Ермолаев

70888. Ароматические углеводороды. Сообщение 72. Связь между химической реакционной способностью, фосфоресценцией, пара-полосами поглощения и «водородоподобностью» верхних уровней *p*-полос в спектрах поглощения ароматических углеводородов. Клар, Цандер (Aromatische Kohlenwasserstoffe. LXXII. Mitteill. Die Zusammenhänge zwischen chemischer Reaktivität, Phosphorescenz und *para*-Absorptionsbanden und die «Wasserstoffähnlichkeit» des oberen Niveaus der *p*-Banden in den Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe. Clar Erich, Zander Maximilian), Chem. Ber., 1956, **89**, № 3, 749—762 (нем.)

Вычислены верхние электронные уровни *p*-поглощения ряда аценов по ф-ле $E_{3p} = E_N - V_p = (12^2 \cdot R)/(k_0^2 \cdot 2^2) - (12^2 \cdot R)/(2k_0 - 9)^2 \cdot 3^2$, где E_N — уровень основного состояния, R — константа Ридберга, K_0 — порядковое число, V_p-частота 1-й *p*-полосы (Clar E., Chem. Ber., 1949, **82**, 495). Значения уровня E_{3p} для ряда: бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, пентацен, гексацен близки 1-му возбужденному состоянию атома водорода (B'), причем уровень E_{3p} антрацена совпадает с ним, а уровень E_{3p} крайних членов ряда несколько выше. Максим. отклонение достигает 6000 *см*$^{-1}$ (C_6H_6). Значения E_{3p} периконденсированных углеводородов (фенов) лежат несколько ниже, чем у аценов, причем в случае дифенила уровень E_{3p} равен B', затем несколько падает, а с приближением к аценам вновь повышается. Таким образом, принцип водородоподобия *p*-полос спектров поглощения органич. соединений распространяется также и на ароматич. углеводороды. Используя эксперим. значения частот фосфоресценции, авторы вычислили верхние уровни триплетных состояний ряда аценов. Они имеют почти одинаковую величину ($\sim$40 000 *см*$^{-1}$) и лежат на расстоянии $\sim$12 600 *см*$^{-1}$ параллельно первому возбужденному уровню атома водорода, что указывает на связь фосфоресценции именно с возбужденным *p*-уровнем, но не с уровнями возбуждения α- и β-полос. Аналогичный параллелизм наблюдается также и в случае «фенов». Приведены эксперим. данные по спектрам фосфоресценции и ее продолжительности в р-рах смеси этанола, изопентана, эфира («EPA») при 77°K для 32 конденсированных углеводородов. Сообщение 71 см. РЖХим, 1956, 61525.

Н. Спасокукоцкий

70889. Спектр поглощения комплекса трехфтористый бор-пиридин в ближней ультрафиолетовой области. Падхье, Пател (The near ultraviolet absorption spectrum of boron trifluoride complex of pyridine. Padhye M. R., Patel J. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 2, B47—B51 (англ.)

Получены спектры поглощения паров комплексов: пиридина с BF_3 (I) и α-, β-, γ-пиколина с BF_3 (II), и сопоставлены со спектрами паров пиридина. Наиболее вероятным считают отнесение наблюдаемых полос поглощения (I) в области 36 390—38 280 *см*$^{-1}$ к $\pi \rightarrow \pi^*$-переходу в молекуле пиридина (34 770—37 390 *см*$^{-1}$). Длинноволновой сдвиг этого перехода в спектре комплекса вызван связыванием свободных пар электронов атомом бора. Выделены колебательные частоты комплекса **I** 763 и 953 *см*$^{-1}$. Спектры α- и β-II идентичны со спектром I.

В. Броуде

70890. УФ-спектры внутрикомплексного соединения меди с хинолин-8-карбоновой кислотой. Басу, Чаттерджи (UV-spectra of the copper chelate of quinoline-8-carboxylic acid. Basu Sadhan, Chatterjee Kumar Krishna), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 4, 332—333 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследованы УФ-спектры поглощения хинолин-8-карбоновой к-ты (I) и ее внутрикомплексного соединения с Cu (II) в спирте. В 95%-ном р-ре в C_2H_5OH I имеет 2 максимума поглощения при 295 и 320 *м*μ. В 0,1 *M* спирт. KOH полосы 320 *м*μ нет, а в 0,1 *M* спирт. р-ре $HClO_4$ имеется только полоса 315 *м*μ, что подтверждает диполярное строение I. В спектре II имеется резкий максимум при 320 *м*μ и полоса с максимумом при 305 *м*μ. Поэтому в комплексе должны быть как ион COO^- (полоса 305 *м*μ), так и N^+ (полоса 320 *м*μ), что и отражает предложенная структура *A*.

Е. Шусторович

70891. Ультрафиолетовые спектры и структура глиоксимов. Борелло, Катино (Spettri ultrafioletti e struttura delle gliossime. Borello Enzo, Catino Antonio), Ann. chimica, 1956, **46**, № 7—8, 571—581 (итал.)

Изучено влияние сопряжения хромофора $>C{=}NOH$ (а) с бензольным ядром, (б) с другой группой $>C{=}NOH$, (в) с бензольным ядром и второй группой $>C{=}NOH$ (перекрестное сопряжение) на положение и интенсивность УФ-полос поглощения на примерах: 1) оксимов бензальдегида, *n*-толуальдегида, анисового альдегида, *м*- и *n*-нитробензальдегидов, пропиофенона, *n*-метилацетофенона и бензофенона; 2) глиоксима, метил-, диметил-, метилэтил-, метилизопропил- и метиламилглиоксимов, а также некоторых их Na-солей, метиловых эфиров и дибензоильных производных; 3) фенилглиоксима, метиланизилглиоксимов (3 изомера), дифенил- и фениланизилглиоксимов (по 2 изомера). Приведены $\lambda_{(макс.)}\varepsilon$ и некоторые кривые спектров. Наблюдения позволили произвести отнесение полос поглощения. Показано плоскостное строение группы $-C({=}NOH)-C({=}NOH)-$ для *син*-изомеров и неплоскостное вследствие пространственных затруднений — для *анти*-изомеров, и предсказано неплоскостное строение для некоторых типов *амфи*-соединений. Предложен способ определения пространственного строения изомерных глиоксимов спектроскопич. путем. А. Сергеев

70892. Многоядерные гетероциклические системы. Часть XI. Спектры поглощения соединений, содержащих пятичленные циклы. Баджер, Кристи (Polynuclear heterocyclic systems. Part XI. Absorption spectra of compounds containing five-membered rings. Badger G. M., Christie B. J.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3438—3442 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения следующих групп аналогов: нафталина, тринафтена, индола и бензофурана; фенантрена, дибензотиофена (I), карбазола и дибензофурана; 1,2-бензантрацена, 9-тиа-2,3-бензофлуорена (II), 2,3-бензокарбазола и β-бразана; хризена, 9-тиа-1,2-бензофлуорена (III), 1,2-бензокарбазола и 4,5′-бензофурано-(1′,2′,1,2)-нафталина; 3,4-бензофенантрена, 9-тиа-3,4-бензофлуорена и 3,4-бензокарбазола; кроме того, получены спектры 9-окси и 9,9-двуокиси I, 9,9-двуокисей II (IV) и III (V). Внутри каждой группы спектры аналогичны, причем сходство с углеводородом уменьшается от S-через N- к O-содержащему аналогу. Отличие от соответствующего углеводорода заключается в том, что спектры гетероциклов сдвинуты в ко-

XUM

ротковолновую сторону, а длинноволновые полосы их менее интенсивны. **IV** получен окислением 0,2 *г* **II** в 3 *мл* лед. CH_3COOH 1 *мл* 30%-ной H_2O_2 (кипячение 30 мин.), т. пл. 267° (из петр. эф.+бзл.). **V** получен аналогично действием 1 *мл* 30%-ной H_2O_2 на 0,25 *г* **III** в 4 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 2 часа), т. пл. 236° (из бзл.). Часть X см. РЖХим, 1957, 54384 А. Сергеев

70893. Ультрафиолетовые спектры поглощения халькопов. Идентификация хромофоров. Блэк, Луц (Ultraviolet absorption spectra of chalcones. Identification of chromophores. Black W. Bruce, Lutz Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 19, 5134—5140 (англ.)

Исследованы спектры поглощения (210—340 *мμ*) р-ров 18 производных *цис-* и *транс*-изомеров халькопов (X), трех ацетиленовых аналогов X в метаноле (для некоторых случаев в изооктане) и смесей *цис-* и *транс*-форм, полученных облучением в р-ре: $C_6H_5CH{=}CHCOC_9H_{11}$; $C_9H_{11}CH{=}CHCOC_6H_5$; $C_9H_{11}CH{=}CHCOC_9H_{11}$; $C_6H_5CH{=}CBrCOC_6H_5$; $C_6H_5CH{=}CBrCOC_9H_{11}$; $C_6H_5CBr{=}CBrCOC_6H_5$; $C_6H_5CBr{=}CHCOC_6H_5$; $(C_6H_5)_2C{=}CHCOC_6H_5$; $C_6H_5C{\equiv}CCOC_6H_5$; $4CH_3OC_6H_4C{\equiv}CCOC_6H_5$; $4CH_3OC_6H_4C{\equiv}CCOC_9H_{11}$; $4NO_2C_6H_4CH{=}CHCOC_6H_5$; $4NO_2C_6H_4CH{=}CHCOC_9H_{11}$; $4NO_2C_6H_4CH{=}CBrCOC_6H_5$; $4CH_3OC_6H_4CH{=}CHCOC_6H_5$; $4CH_3OC_6H_4CH{=}CHCOC_9H_{11}$; $4CH_3OC_6H_4CH{=}CBrCOC_6H_5$; $4CH_3OC_6H_4CH{=}CBrCOC_9H_{11}$. *Цис*-изомеры получались продолжительным облучением р-ров *транс*-изомеров в присутствии слабых оснований (CH_3COONa) в этаноле. При переходе от *транс*-к *цис*-X заметно возрастает интенсивность средней полосы ($\lambda_{(макс.)}$ 250—270 *мμ*) и уменьшается интенсивность длинноволновой (∼ 300 *мμ*). Полоса 250—270 **мμ** у *цис*-X с α- и β-заместителями мезитилацетофенона и фенилбензоилацетилена идентифицируется с бензоильной или акрилофеноновой полосой частичной хромофорной системы. Полоса (> 285 *мμ*) идентифицируется с полосой «коричноальдегидной» частичной хромофорной системы ($C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C(R){=}O$). Предполагают, что «стирольная» система ($C_6H_5{-}CH{=}CH{-}R$) является частично независимым хромофором. Вычислено содержание отдельных *цис-* и *транс-* форм в смеси.

Н. Спасокукоцкий

70894. Исследование химических и физико-химических свойств пиронов и их производных. XI. Электронные переходы γ-пирона и некоторых его производных. Ролла, Францозини (Ricerche chimiche e chimicofisiche sui pironi e derivati. Nota XI. Considerazioni sulle transizioni elettroniche del γ-pirone e di taluni suoi derivati. Rolla Mario, Franzosini Paolo), Ann. chimica, 1956, **46**, № 7-8, 582—598 (итал.)

В УФ-области сняты спектры поглощения р-ров γ-пирона, 2,6-диметил-γ-пирона, 1-тиа-γ-пирона и 2,6-диметил-1-тиа-γ-пирона в метаноле, гексане и циклогексане. В спектре наблюдается две полосы поглощения: *K*-полоса, приписываемая возбуждению π-электронов с высшего занятого уровня основного состояния на низший свободный возбужденного (переход-$N \to N$), и более слабая *R*-полоса, сдвинутая в красную сторону относительно *K* и связанная с возбуждением связи электронов связи C=O ($N \to E$), локализованных вблизи атома кислорода. Диффузность *K*-полосы меньше, чем *R*. Максимум поглощения *K*-полосы γ-пирона в р-ре метанола (ε = 32,8) лежит около 247 *мμ*, этанола (ε = 25) при 246 *мμ*, циклогексана (ε = 2,027) при 239 *мμ* и нормального гексана (ε = 1,897) при 238 *мμ*. Рассматривается структура *K*-полосы γ-пирона и 1-тиа-γ-пирона в этаноле и полосы *R* γ-пирона в нормальном гексане. Предполагается, что отдельные комбинационные максимумы можно аппроксимировать гауссовыми кривыми с максимумом ε_n^0 при $\nu = \nu_n^0$: $\varepsilon_n = \varepsilon_n^0 \exp[-b(\nu - \nu_n^0)^2]$. В случае *K*-полосы частоты ν_n^0 могут быть распределены соответственно выражению $\nu_0^0 = \nu_0{}^0 + \alpha[1-\beta^n/(1-\beta)]$ (1), где α и β являются константами для данного соединения. Приводятся численные значения этих констант. Для *R*-полосы распределение частот разбивается на две серии с законами (1) и (2) $\nu_n^0 = \nu_0{}^0 + \alpha' n - \beta' n^2$ (2). Структура *K*-полосы может быть объяснена колебаниями связи C=C с учетом понижения этой частоты от характеристич. значения 1650 $см^{-1}$ до 1580 $см^{-1}$ вследствие сопряжения. В случае *R*-полосы найденная разность частот $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_0$ для первой серии 1280 $см^{-1}$ соответствует колебаниям карбонильной группы. $\Delta\nu$ = 1250 $см^{-1}$ второй серии не интерпретируется. Часть X см. РЖХим, 1957, 47959

Е. Никитин

70895. Полосы $n \to \pi^*$, наблюдаемые в ультрафиолетовом спектре растворов диазанафталинов. Херт, Кинг, Кавань-оль (Observed $n \to \pi^*$ bands in the ultraviolet absorption solution spectra of the di-azanaphthalenes. Hirt R. C., King F. T., Cavagnol J. C.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 574—576 (англ.)

В УФ-спектрах поглощения р-ров фталазина, хиноксалина, 6-хлор- и 6-бромхиноксалина в циклогексане, спирте и воде обнаружены слабые полосы поглощения, аналогичные найденным ранее (Hearn и др., J. Chem. Soc., 1951, 3318), характерные также для некоторых ди-, три- и тетразинов (Halverson F., Hirt R. C., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 711). При переходе к более полярному р-рителю полосы испытывают гипсохромный сдвиг, что наряду с их низкой интенсивностью позволило отнести их к переходу $n \to \pi^*$. Приведены $\lambda_{(макс.)}$ ε и некоторые кривые УФ-спектров.

А. Сергеев

70896. Спектрографическое исследование нейтрального красного. I. Прототропные равновесия и видимые и ультрафиолетовые спектры поглощения при нормальной температуре. II. Ассоциация в водном растворе. Бартельс (Spektralphotometrische Untersuchungen am Neutralrot. I. Prototropiegleichgewichte und Normaltemperaturspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. II. Das Assoziationsverhalten in wäßriger Lösung. Bartels Peter), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **9**, № 1-2, 74—94, 95—105 (нем.)

I. Исследованы спектры поглощения в УФ-и видимой области р-ров 3-амино-6-диметиламино-2-метилфеназина (нейтральный или толуиленовый красный) (**I**) в интервале значений pH от +13 до —8,4 при 20°; приведены кривые спектров. Показано, что существуют следующие 6 форм **I** (в скобках указан интервал pH): нейтральная, желтая (13—7,5); «промежуточная» (7,5—5,5) (**Ia**) и 4 ионных: K+, красная (5,5—0) (**Iб**); K^{2+}, синяя (от 0 до —3,5) (**Iв**); K^{3+}, зеленая (от —3,5 до —9,5) (**Iг**); K^{4+}, бледно-желтая (—6,5 и ниже; при —8,4 до 20%) (**Iд**). Рассчитаны константы прототропных равновесий для **Ia — Iг** и приблизительно оценена константа для **Iд**. Наличие значительных расхождений в литературе относительно величины p*K* 1-го перехода «желтый — красный» (от 5,3 до 7,4) автор объясняет существованием **Ia** и, следовательно, 2-х равновесий: **I** + H+ ⇄ **Ia** и **Ia** ⇄ **Iб**. **Ia** с большой вероятностью может быть приписана однократно протонизированная карбениевая предельная структура. Показано, что представления Цанкера (РЖХим, 1957, 50430) о возникновении спектров 6-членных гетероциклов, распространенные им на производные акридина на примере акридинового оранжевого (**II**), в приложении к спектру **I** позволяют произвести отнесение ряда полос поглощения по положению $\lambda_{(макс.)}$ и их интенсивностям.

II. При исследовании зависимости спектра поглощения **Iб** от конц-ии **I** в пределах $1 \cdot 10^{-2}$—10^{-6} *M* и от

т-ры в пределах 1—80° установлено наличие обратимой димеризации **Iб**; приведены кривые спектров; ранее предложенным методом (Zanker V., Z. phys. Chem., 1952, **199**, 4; **200**, 250) рассчитана константа ассоциации и обычными методами — свободная энергия, теплота и энтропия р-ции (средние значения 4,85, 6,47 *ккал/моль* и 5,26 *кал/моль* соответственно). Изменение т-ры эквивалентно 10-кратному изменению конц-ии. При конц-иях $5 \cdot 10^{-4}$ *M* заметно появление более высокого ассоциата **Iб**, который, по расчетным данным, является тетрамером. Аналогичная димеризация наблюдается также для **Iв**, но в заметной степени лишь при конц-иях, превышающих 10^{-4} *M*; точные измерения не могли быть произведены. Отмечена глубокая аналогия в по-видимой области 1-метил-1-фенил-5-R-пентатетраена II. Ассоциация обусловлена лондоновскими силами, а не кулоновским взаимодействием. А. Сергеев

70897. Строение и поглощение света. Сообщение VII. Влияние фенильных хромофоров на поглощение кумуленов. Больман, Кислих (Konstitution und Lichtabsorption. VII Mitteil. Über den Einfluß der Phenylchromophore auf die Lichtabsorption der Kumulene. Bohlmann Ferdinand, Kieslich Klaus), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1211—1218 (нем.)

Исследованы спектры поглощения в ближней УФ- и видимой области 1-метил-1-фенил-5-R-пентатетраена (I) (R — здесь и ниже — 2,2,6,6-тетраметилциклогексилиден-1), 1-*трет*-бутил-1-фенил-5-R-пентатетраена (II), 1,4-*бис*-R-бутатриена (III), 1,4-ди-*трет*-бутил-1,4-дифенилбутатриена (IV), 1,1-дифенил-5-R-пентатетраена (V), 1-метил-1,6,6-трифенилгексапентаена (VI), 1,6-диметил-1,6-дифенилгексапентаена (VII), 1,1,6,6-тетрафенилгексапентаена (VIII) и 1,6-ди-*трет*-бутил-1,6-дифенилгексапентаена (IX); приведены $\lambda_{(макс.)}$ и ε **I—IX** и кривые спектров **I—III** и **V—VIII**. Введение фенильного остатка резко изменяет характер спектра алифатич. пентаена; введение новых фенильных остатков вызывает сильный батохромный сдвиг, что имеет место и при введении их к уже фенилированному атому С вопреки теоретич. предположениям авторов. *Трет*-бутилфенилкетон (X) получен р-цией $(CH_3)_3COCl$ и C_6H_5MgBr (—15°); выход 67%, т. кип. 88—92°/5 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 172° (из сп.). Р-цией 20 *г* **X** в 20 *мл* эфира и 14 *мл* ацетилендимагнийбромида (из 3,6 *г* Mg и 15 *г* C_2H_5Br) в 50 *мл* эфира (~20°, 2 суток; ~36°, 10 час.) синтезирован 1,4-ди-*трет*-бутил-1,4-дифенилбутин-2-диол-1,4 (**XI**); выход 85%, т. пл. 70—80° (из CH_3OH). **IV** получен действием 2,8 *мл* PBr_3 в 30 *мл* пиридина на р-р 3,5 *г* **XI** в 50 *мл* пиридина (~ 20°, 1 час; 90°, 1 час) с последующим разложением водой; выход 30%, т. пл. 105° (из водн. CH_3OH). **VII** получен р-цией 1,13 *г* PBr_3 и 1,16 *г* 1,6-диметил-1,6-дифенилгексадиин-2,4-диола-1,6 в 40 *мл* пиридина (~ 20°, 0,5 часа) с последующим разложением водой, легко разлагается. 1,6-ди-*трет*-бутил - 1,6 - дифенилгексадиин - 2,4-диол - 1,6 (**XII**) синтезирован р-цией диацетилендимагнийбромида (из 4 *г* диацетилена) в 100 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) и 26 *г* **X** в 50 *мл* ТГФ (~ 20°, 2 суток; кипячение 10 час.); выход 33%, т. пл. 215° (из бзл.). Дибромид **IX** получен действием 5,7 *г* PBr_3 на 5,23 *г* **XII** в бензоле (кипячение 15 мин.; ~ 20°, 10 час.); выход 15%, т. пл. 178° (из CH_3OH); **IX** получен р-цией 5 *г* активированной Zn-пыли и 500 *мг* бромида в 50 *мл* абс. эфира (~36°, 20 мин.); выход 60%, т. пл. 128° (из CH_3OH). **I** синтезирован следующим образом: а) р-цией мононатрийдиацетилена (**XIII**) (из 12,3 *г* дихлорбутина (**XIV**) и 6,9 *г* Na в жидком NH_3) и 10 *г* ацетофенона (**XV**) в 20 *мл* абс. эфира (~20°, 1 час) получен соответствующий карбинол (выход неочищ. 10 *г*); б) к реакционной смеси, полученной действием C_2H_5MgBr (из 3,1 *г* Mg и 12,8 *г* C_2H_5Br в 100 *мл* ТГФ) на р-р этого карбинола в 80 *мл* ТГФ (~20°, 2 часа), прибавлено 9,5 *г* тетраметилциклогексанона (**XVI**) в 30 *мл* ТГФ (кипячение 1 час); выход неочищ. диола 6 *г*; в) р-цией 1 *г* диола и 0,18 *мл* PBr_3 в 40 *мл* пиридина (~20°, 0,5 часа) с последующим разложением водой получен **I** в виде некристаллизующегося масла. 1-*трет*-бутил-1-фенил-5-R-пентадиин-2,4-ол-1 (**XVII**) синтезирован р-цией **XIII** и 15 *г* **X**; выход 60%, т. пл. 40—41°. При действии 8,7 *г* **XVI** в 50 *мл* эфира на реакционную смесь, полученную р-цией 15 *г* **XVII** и 5 *г* Na в 700 *мл* жидкого NH_3, выделен соответствующий диindиол; выход неочищ. 22,5 *г*; взаимодействием 15 *г* диindиола с 4 *мл* PBr_3 получен дибромид **II**; выход 30%, т. пл. 141—142° (из CH_3OH). **II** получен из дибромида аналогично **IX**; выход 40%, т. пл. 140—141° (из CH_3OH). Р-цией 24,6 *г* бензофенона с **XIII** (из 18,5 *г* **XIV** и 10,2 *г* Na в 700 *мл* жидкого NH_3) синтезирован соответствующий карбинол (**XVIII**) (выход неочищ. 28,2 *г*), который р-цией с $NaNH_2$ и затем с **XV** превращен в диindиол (выход неочищ. 7,2 *г*); действием на него PBr_3 с последующим разложением получен **V**; выход 0,8%, т. пл. 132° (из эфира+CH_3OH). Р-цией 7 *г* **XVIII** с $NaNH_2$ и затем с 3,6 *г* **XV** получен неочищ. диол, который дальнейшей р-цией с PBr_3 и последующим разложением превращен в **VI**, который неустойчив. Сообщ. VI см. РЖХим, 1953, 4504. А. Сергеев

70898. β-Анилиновинильные производные гетероциклических оснований. IV. Сравнение их спектров поглощения со спектрами соответствующих малоновых анилов. Нейс, Ван-Дормал (Dérivés β-anilinovinyliques de bases hétérocycliques. IV. Comparaison de leurs spectres d'absorption avec ceux des anils maloniques correspondants. Nys J., Van Dormael A.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 9-10, 809—830 (франц.; рез. англ.)

Исследованы спектры поглощения в видимой области замещ. в пара-положении нуклео- и электронофильными группами β-анилиноакролеинанилов общей ф-лы *n*-$RC_6H_4NHCH{=}CHCH{=}NC_6H_4R$-*n* (1); **Ia**, R=H; **Iб**, R=Cl; **Iв**, $R{=}OCH_3$; **Iг**, R=COOH; **Iд**, $R{=}COOC_2H_5$; **Ie**, $R{=}COCH_3$; **Iж**, $R{=}NO_2$ — и их хлоргидратов (**IIa—IIж**); приведены $\lambda_{(макс.)}$ и ε **I** и **II** (кроме **Iж** и **IIж**, подвергающихся быстрому фотолизу). Найдено, что $\lambda_{(макс.)}$ исследованных ранее (часть III, Bull. Soc. chim. belges, 1952, 61, 614) β-анилиновинильных производных циклоаммонийных солей общей ф-лы $[XC_6H_4N^{+}(C_2H_5){=}CCH{=}CHNHC_6H_4R$-*n*$]Cl^{-}$ (**III**), являющихся «гибридами» между **II** и соответствующими монометинцианинами $[XC_6H_4N^{+}(C_2H_5){=}CCH{=}CN(C_2H_5)C_6H_4X]Cl^{-}$ (**IV**), не подчиняются «правилу средних»; отклонение (III эксп.) — λ (III выч.)-λ (III эксп)—½ ($\lambda_{(I)} - \lambda_{(IV)}$) отрицательно, больше по абс. величине для производных бензотиазола (**IVa**, X=S), чем бензоксазола (**IVб**, X=O), и равно нулю для производных хинолина (**IVв**, X=CH=CH). Авторы предполагают, что это связано с аномальным поведением **IVa** и **IVб**, которое по-видимому, объясняется значительным участием стабильных трипольных структур, вызывающих сдвиг $\lambda_{(IV)}$. **II** синтезированы (за исключением **IIг**) приливанием к р-ру 0,1 моля исходного *n*-$RC_6H_4NH_2$ (**V**) в смеси 20—30 *мл* спирта и 20—30 *мл* 5 н. HCl р-ра 0,05 моля диэтилацеталя пропаргилового альдегида в 40 *мл* спирта и 40 *мл* 5 н. HCl (или наоборот) и кипячением 1—2 часа без последующей очистки ввиду частичного разложения (кроме **IIж**); перечисляются в-во, R исходного **V**, выход в %, т. пл. в °С (р-ритель): **IIб**, Cl, 43, —; **IIв**, OCH_3, 37, —; **IIд**, $COOC_2H_5$, 80, 260, (раал.); **IIe**, $COCH_3$, 50, —; **IIж**, NO_2, 74, 257—258 (разл., из водн. сп. 2 : 3 + конц. HCl). **I** получены разложением неочищ. **II** при хроматографировании их р-ров в спирте или CH_3OH на Al_2O_3, перечисляются в-во, исходный

XUM

II, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель): **Iб**, **IIб**, 48, 158 (из сп.); **Iв**, **IIв**, 26, 184—185 (из CH_3OH); **Iд**, **IIд**, 66, 186—187 (из CH_3OH); **Iе**, **IIе**, 82, 225—226 (из CH_3OH); **Iж**, **IIж**, —, 240—241. **IIг** получен р-цией 1,5 *г* **IIд** и 30 *мл* 15%-ного водн. р-ра KOH в 30 *мл* спирта (кипячение 30 мин.) с последующим осторожным подкислением 2 н. HCl; выход 60%, т. пл. 310°. А. Сергеев

70899. Ультрафиолетовые спектры некоторых диарилсульфонов. Шмант, Диксон (The ultraviolet spectra of some diaryl sulfones. Szmant H. Harry, Dixon James M.), J. Amer. Chem. Soc, 1956, **78**, № 17, 4384—4385 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1957, 19002) по изучению переменного электронного характера SO_2-группы исследованы УФ-спектры поглощения р-ров ряда диарилсульфонов (I): n-(4-$HC_6H_4SO_2$)C_6H_4OH, n-(4-$CH_3C_6H_4SO_2$)C_6H_4OH, n-(4-$FC_6H_4SO_2$)C_6H_4OH, n-(4-$ClC_6H_4SO_2$)-C_6H_4OH, n-(4-$BrC_6H_4SO_2$)C_6H_4OH, n-(4-$JC_6H_4SO_2$)C_6H_4OH, n-(4-$CH_3OC_6H_4SO_2$)C_6H_4OH, n-(4-$NH_2C_6H_4SO_2$)C_6H_4OH, n-(4-$NO_2C_6H_4SO_2$)C_6H_4OH, в 95%-ном этаноле или 0,01 *M* NaOH. Приведенные максимумы поглощения расположены при 240—290 *мμ*. Сравнение спектроскопич. данных для I и замещ. фенолов (II) показало, что $\lambda_{(макс.)}$ I также чувствительна к изменению *R*, как и в **II** (где батохромный сдвиг λ (макс.) пропорционален величине, характеризующей электроноакцепторный характер заместителя). Сделан вывод, что природа *R* определяет изменение электронного характера SO_2-группы; это объясняется возрастанием относительного двойного характера связей S—O в последовательности $CH_3SO_2 < n$-$NH_2C_6H_4SO_2 < C_6H_5SO_2 < n$-$NO_2C_6H_4SO_2$. Отмечается, что те же заместители, которые обусловливают значительные спектральные изменения, вызывают лишь ничтожное изменение констант диссоциации I—II; кажущееся несоответствие объясняется тем, что равновесие диссоциации обусловлено степенью разонансной стабилизации иона фенолята, а спектральный сдвиг — различием уровней основного и возбужденного состояний. А. Сергеев

70900. Спектры поглощения некоторых сульфоксидов в ближней ультрафиолетовой области. Леандри, Манджини, Пассерини (Absorption spectra of some sulphoxides in the near ultraviolet region. Leandri G., Mangini A., Passerini R.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1386—1395 (англ.)

Исследованы спектры поглощения в ближней УФ-области ряда сульфоксидов общей ф-лы RSOR′ (I): R = = R′ — $C_6H_5CH_2$; R — CH_3, R′ — C_6H_5 (**Iа**); R — $C_6H_5CH_2$, R′ — C_6H_5; R = R′ — C_6H_5 (**Iб**); R — C_6H_5; R′ — *o*-$CH_3C_6H_4$; R — C_6H_5, R′ — *м*-$CH_3C_6H_4$; R — C_6H_5, R′ — n-$CH_3C_6H_4$; R = R′ — *o*-$CH_3C_6H_4$ (**Iв**); R = R′ — *м*-$CH_3C_6H_4$ (**Iг**); R = R′ — n-$CH_3C_6H_4$; R — *o*-ClC_6H_4, R′ — C_6H_5 (**Iд**); R — *м*-ClC_6H_4, R′ — C_6H_5 (**Iе**); R — n-ClC_6H_4, R′ — C_6H_5 (**Iж**); R = R′ — n-ClC_6H_4 (**Iз**); R = R′ — n-BrC_6H_4; *R* — n-$NH_2C_6H_4$, R′ — C_6H_5 (**Iи**); R = R′ — n-$NH_2C_6H_4$; R — n-$NH_2C_6H_4$, R′ — $CH_2C_6H_5$; R — CH_3, R′ — n-$NO_2C_6H_4$ (**Iк**); R — $C_6H_5CH_2$, R′ — n-$NO_2C_6H_4$ (**Iл**); R — n-$NO_2C_6H_4CH_2$, R′ — C_6H_5 (**Iм**); R — n-$NO_2C_6H_4CH_2$, R′ — n-$NO_2C_6H_4$ (**Iн**); R — $C_6H_5CH_2$; R′ — n-$NO_2C_6H_4$ (**Iо**); R = R′ — n-$NO_2C_6H_4CH_2$ (**Iп**); R — *o*-$NO_2C_6H_4$, R′ — C_6H_5 (**Iр**); R = R′ — *o*-$NO_2C_6H_4$; R — *м*-$NO_2C_6H_4$, R′ — C_6H_5 (**Iс**); R — n-$NO_2C_6H_4$, R′ — C_6H_5; R = R′ — n-$NO_2C_6H_4$, дисульфоксида $C_6H_5SOCH_2SOC_6H_5$, сульфонов общей ф-лы RSO_2R' (II): R — $C_6H_5CH_2$, R′ — C_6H_5; R — CH_3, R′ — n-$NO_2C_6H_4$; R — $C_6H_5CH_2$, R′ — n-$NO_2C_6H_4$; R — n-$NO_2C_6H_4CH_2$, R′ — C_6H_5 (**IIа**); R — n-$NO_2C_6H_4CH_2$, R′ — n-$NO_2C_6H_4$ (**IIб**), и дисульфона $C_6H_5SO_2CH_2SO_2C_6H_5$ в спирте и циклогексане. Приведены $\lambda_{(макс.)}$ lg ε и некоторые кривые спектров. Группа SO является хромофором, обусловливающим умеренно сильное поглощение в области ∼ 220 *мμ*, отнесенное к переходу между молекулярными орбитами, главные компоненты которых соответственно — орбита 3 sp^3 неподеленной пары электронов атома S и подходящим образом ориентированная орбита 3*d* атома S. В **Iа** и его пара-замещенных производных имеет место сильное взаимодействие этого перехода с переходом типа B_{2u} бензольного кольца вследствие параллельности моментов; в орто- и мета-производных это взаимодействие должно быть значительно ослаблено непараллельностью моментов и стерич. факторами. Спектры всех перечисленных в-в подробно обсуждаются с указанной точки зрения. **Iа** получен окислением 5 *г* $CH_3SC_6H_5$ 4 *мл* 32%-ной H_2O_2 в 100 *мл* лед. CH_3COOH (10—20°), т. кип. 144°/15 *мм*; **Iв** получен: 1) аналогично **Iа**, 2) р-цией $SOCl_2$ (**III**) и *o*-$CH_3C_6H_4MgX$, т. пл. 121° (из петр. эф.). **Iг** синтезирован аналогично **Iа**, т. кип. 215°/15 *мм*. **Iд** получен следующим образом: р-цией *o*-$ClC_6H_4SO_2H$ и **III** (∼100°, 15 мин.) синтезирован *o*-ClC_6H_4SOCl (**IV**), т. кип. 112—113°/3 *мм*; при р-ции 17 *г* **IV** и 50 *мл* бензола в присутствии 30 *г* безвод. $AlCl_3$ (нагревание 45 мин.), т. кип. 199°/4 *мм*, т. пл. 61° (из петр. эф.). Аналогично синтезированы **Iе**, т. пл. 39—40° (из петр. эф.), и **Iж** (через n-ClC_6H_4SOCl, т. кип. 134°/8 *мм*), т. кип. 228°/16 *мм*, т. пл. 45—46° (из петр. эф.). **Iз** синтезирован р-цией 100 *мл* C_6H_5Cl и 15 *г* **III** в присутствии 30 *г* $AlCl_3$ (∼100°, 2 часа), т. пл. 142° (из лигр.). **Iи** получен окислением 3,5 *г* n-$NH_2C_6H_4SCH_2$-C_6H_5 в 50 *мл* ацетона 1,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 (∼ 20°, 7 суток), т. пл. 197—198° (из сп.). **Iк**—**Iп** получены из соответствующих сульфидов аналогично **Iа** (перечисляются в-во и т-ры плавления в °C; (в скобках р-ритель): **Iк**, 151—152 (из бзл.); **Iл**, 168—169 (из сп.); **Iм**, 161—162 (из сп.); **Iн**, 181—182 (из сп.); **Iо**, 161—162 (из сп.); **Iп**, 216—217 (из сп.). **Iр** синтезирован р-цией 10 *г* *o*-NO_2-$C_6H_4SC_6H_5$ в 150 *мл* хлороформа и 144 *мл* 4,12%-ного р-ра C_6H_5COOOH в хлороформе (0°), т. пл. 92—93° (из лигр.). **Iс** получен аналогично **Iр**, т. пл. 76—77° (из бзл.+ лигр.). Окислением соответствующих сульфидов надуксусной к-той при 100° получены **II** (перечисляются в-во и т-ры плавления в °C; в скобках р-ритель): **IIа**, 209 (из сп.+ диоксан, 2 : 1); **IIб** 195 (из сп.+ диоксан, 2 : 1); аналогично получен n-$NO_2C_6H_4SO_2C_6H_5$, т. пл. 172—173. А. Сергеев

70901. Гибкость химической связи, обнаруживаемая с помощью деформационных колебаний в этилене. Симаноути (Flexibility of chemical bond as revealed by the rocking frequencies in ethylene. Shimanouchi Takehiko), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 594—601 (англ.)

Обсуждается причина расхождения между эксперим. частотами плоских деформационных колебаний типа B_{2u} групп CH_2 или CD_2 в C_2H_4 (I) или C_2D_4 (II) и частотами, вычисленными на основе силовых постоянных, рассчитанных с помощью потенциала Юри — Брэдли. Автор объясняет расхождение неучетом гибкости связи C=C. Эта гибкость учитывается в работе двумя методами: путем модификации потенциала Юри — Брэдли, состоящей в замене связи C=C двумя жесткими связями половинной длины, способными изгибаться друг относительно друга, и путем непосредственного введения потенциальной энергии гибкой связи. Оба метода оказываются эквивалентными и приводят к уменьшению расхождения между эксперим. и теоретич. значениями частоты от 21,0% до 0,9% для I и от 20,1% до 0,3% для II. О. Птицын

70902. Характеристические частоты олефинов. Свердлов Л. М., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 4, 706—709

На основании расчетов частот колебаний алкилзамещенных этилена, выполненных в предыдущих работах

автора, установлены характеристич. частоты шести типов сложных слефинов: $RHC = CH_2$, $R_1R_2C = CH_2$, *цис-* и *транс-*$R_1CH = CHR_2$, $R_1R_2C = CHR_3$, $R_1R_2C = CR_3R_4$. Приводятся таблицы шести групп характеристич. частот, с которыми связаны структурные элементы CH_3-$CH = CH_2$, $(CH_3)_2C = CH_2$, *цис-* и *транс-*$CH_3CH = CHCH_3$, $(CH_3)_2C = CHCH_3$, $(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$. В каждой группе дано отнесение частот к колебательным координатам валентных, деформационных и неплоских колебаний. Обсуждено влияние разветвления в цепи на характеристич. частоты. М. Ковнер

70903. Инфракрасные спектры неорганических твердых веществ. I. Перекиси, гидраты перекисей и надперекиси. Брейм, Коэн, Маргрейв, Мелош (Infra-red spectra of inorganic solids. I. Peroxides, peroxide hydrates, and superoxides. Brame Edward G., Jr, Cohen Sheldon, Margrave John L., Meloche Villiers W.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4,** № 2, 90—92 (англ.)

С целью исследования строения гидратов перекисей и выяснения существования иона O_3^- получены ИК-спектры ряда перекисей, гидратов перекисей и надперекисей (приведены спектры Li_2O_2, Na_2O_2, $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ и $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$). В спектрах отсутствуют полосы, характерные для иона O_3^-; полосы, отвечающие O_2^{2-} и O_2^-, также не наблюдаются, так как колебания этих ионов неактивны в ИК-спектре. Проведено краткое обсуждение возможного отнесения отдельных полос (880 *см*$^{-1}$, 862 *см*$^{-1}$); отмечается трудность работы с исследуемыми объектами. Б. Головнер

70904. Инфракрасные спектры поглощения двойных оксалатов меди-кальция, меди-натрия и меди-аммония. Лакшманан (Infrared absorption spectra of copper potassium oxalate, copper sodium oxalate and copper ammonium oxalate. Lakshmanan B. R.), J. Indian Inst. Sci., 1957, **AB39,** № 1, A30—A33 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения двойных оксалатов Cu-Ca, Cu-Na и Cu-NH_3 в области 2—15 μ. Сделана попытка отнесения полученных полос. Б. Головнер

70905. Инфракрасный спектр поглощения цитрата натрия. Лакшманан (Infrared absorption spectrum of sodium citrate. Lakshmanan B. R.), J. Indian Inst. Sci., 1957, **AB38,** № 1, A27—A29 (англ.)

Получен ИК-спектр поглощения цитрата натрия в области 2—15 μ. Наблюдаемые полосы интерпретируются как частоты колебаний иона цитрата и кристаллизационной воды. Б. Головнер

70906. Инфракрасные спектры бензол- и толуолселениновой и селенистой кислот. Детони, Хаджи (Les spectres infrarouges des acides benzène- et toluène-séléninique et de l'acide selénieux. Snegulka Detoni, m-lle, Dušan Hadži M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53,** № 9, 760—764 (франц.)

Продолжая работу по изучению связей S=O и Se=O (РЖХим, 1957, 40321), авторы исследовали ИК-спектры поглощения твердых бензолселениновой (I), толуолселениновой (II) и селенистой (III) к-т, а также дейтерированной I и Na-солей I и II. Эти наблюдения и сравнение со спектрами соответствующих сульфиновых к-т позволили произвести отнесения основных полос поглощения: для I — II ν (OH) 2740, 2270, 1650, δ (OH) 1330, 930, ν (SeO) 828 и ν (Se — O) 700 *см*$^{-1}$; для III ν (Se=O) 854, ν_s (Se—O) 661, ν_{as} (Se—O) 412, ν (OH) 2940, 2290 и δ (OH) 1180 и 1134 *см*$^{-1}$. А. Сергеев

70907. Колебательный спектр 1-фтор-1-хлорэтилена. Манн, Аккунста, Плайлер (Vibrational spectrum of 1-fluoro-1-chloroethylene. Mann D. E., Acquista N., Plyler Earle K.), J. Chem. Phys., 1955, **23,** № 11, 2122—2126 (англ.)

Получен ИК-спектр $FClC$-CH_2 (I) в газообразном состоянии в области 1,6—52 μ. Найдено ~ 130 частот, из которых большинство отнесено к обертонам и составным тонам. К основным частотам на основании анализа тонкой структуры и сопоставления со спектрами $F_2C = CH_2$, $Cl_2C = CH_2$ и $Br_2C = CH_2$ в предположении симметрии I C_s отнесены (в *см*$^{-1}$): A'' 515 (δ (CFCl)), 607 (крут.), 836 (δ (CH_2)); A' 371 (δ (CFCl)), 432 (δ (CFCl)), 699 (ν (C—Cl)), 947 (ϱ (CH_2)), 1186 (ν (C—F)), 1383 (δ (CH_2)), 1656, (ν (—CC)), 3016 (ν (CH)), 3069 (ν (CH)). Вычислены в обычном приближении для гармонич. осциллятора термодинамич. функции I для идеального газового состояния в интервале 200—1500° K (через 100°). Для т-ры 298,16° K эти величины равны: $C_p^0/R = 7{,}724$; $(H^0 - E_0^0)/RT = 5{,}317$; $-(F^0 - E_0^0)/RT = 28{,}75$; $S^0/R = 34{,}07$. Ю. Егоров

70908. Определение структуры некоторых галоидоэтанов с помощью инфракрасных спектров. Диксон (The structure of some halogenated ethanes from infra-red measurements. Dixon R. N.), Spectrochim. acta, 1957, **9,** № 1, 59—67 (англ.)

Исследована тонкая структура полос ИК-спектров C_2H_5Cl (I), C_2H_5Br (II) и *транс*-1,2-C_2H_4Cl (III), являющихся почти симметричными вытянутыми волчками с константами $A \gg B \approx C$. Разрешающая способность спектрометра 0,5—0,6 *см*$^{-1}$. В случае I исследована полоса 785,1 *см*$^{-1}$ и три полосы между 2900 и 3000 *см*$^{-1}$, в случае II полоса при 769, 9 *см*$^{-1}$, в случае III полоса при 772,3 *см*$^{-1}$. Полосы 785,1; 769,9 и 772,3 *см*$^{-1}$ соответствуют крутильным колебаниям CH_2. Для III полоса относится к *транс*-изомеру. Найдено $2A—B—C$ 1,745 ± 0,015; 1,750 ± 0,015; 1,83 ± 0,02 *см*$^{-1}$. для I — III соответственно. Используя значения B и C для I и II, определенные из микроволновых спектров (РЖХим, 1955, 36688, 1956, 6151), автор определяет структуру молекул: I (для изотопа Cl^{35}) при предположении C — H 1,09 A, ∠ CCH 109°28′, если принять C—C 1,54A, то C — Cl 1,780±0,005 A; ∠ CCCl 111°6′±25′; если принять C — C 1,55 A, то C — Cl 1,771 ± 0,005 A; ∠CCCl 111° 16′ ±25′. Те же предположения для II (для изотопов Br^{79} и Br^{81}) дают C — Br 1,943 ± 0,005 A, ∠CCBr 110° 57′ ± 25′ или C — Br 1,933 ± 0,005A, ∠C — C — Br 111° 16′ ± 25′. Для III предположено C — H 1,09A; ∠CCH = ∠HCH 109° 28′, если принять C — C 1,54A; C — Cl 1,78A, то ∠CCCl 109° 2′ ± 45′; если принять C — C 1,55A; C—Cl 1,77A, то ∠ CCCl 109°26′±45′ Т. Бирштейн

70909. Свойства и инфракрасные спектры поглощения комплексов Co (3+) с пентадентатными этилендиаминтетрауксусной кислотой и оксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислотой. Моррис, Буш (The properties and infrared absorption spectra of complexes of cobalt (III) with pentadentate ethylenediaminetetraacetic acid and hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid. Morris Melvin L., Busch Daryle H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78,** № 20, 5178—5181 (англ.)

Синтезированы и изучены комплексы Co(3+) с общей ф-лой Na[Co(HY)X] (I), Na_2[Co(Y)X] (II) и Na-[Co(Z)X] (III), где Y — четырехзарядный анион этилендиамин тетрауксусной к-ты, Z — трехзарядный анион оксиэтилендиаминтетрауксусной к-ты, X-Cl^-, Br^-, NO_2^-. Рассмотрено влияние X, Y и Z на различные свойства комплексов: цвет, растворимость и др. Для аддендов I, II и III предложены структурные ф-лы вида RCH_2COOH, RCH_2COO^- и RCH_2CH_2OH соответственно. Для изученных соединений получены ИК-спектры в области NaCl. С карбоксильной группой связано 5 полос, из них для группы COOH характерны 3 полосы: 2600—2800 *см*$^{-1}$ (вал. кол. O — H), 1700—1750 *см*$^{-1}$ (вал. кол. C = O) и 1228 *см*$^{-1}$, отвечающая всей свободной функциональной группе COOH, что

ХИМ

следует из наличия этой полосы только в спектрах комплексов I и подтверждает принятую для I структуру. Две полосы (1650 и 1600 $см^{-1}$) относятся к вал. кол. C=O. Все изученные комплексы имеют полосу 1648—1654 $см^{-1}$, что позволяет отнести ее к вал. кол. C=O в группе COO — M (M — Co). В комплексах II свободный карбоксилатный ион характеризуется поглощением в области 1550—1600 $см^{-1}$. Спектры комплексов III из всех рассмотренных полос имеют только одну полосу 1650 $см^{-1}$, что подтверждает предложенную структуру III. Е. Шусторович

70910. Колебательные спектры и молекулярные постоянные аллена и аллена-d_4. Оверенд, Томпсон (Vibrational spectra and molecular constants of allene and allene-d_4. Overend J., Thompson H. W.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 10, 1295—1303 (англ.)

Вновь измерен ИК-спектр аллена (I) и аллена-d_4 (II). Для I проведено полное исследование перпендикулярных полос, с целью определения вращательной постоянной A и коэффициентов кориолисового взаимодействия ζ_i для колебаний ν_8, ν_9, ν_{10} и ν_{11}; A=5,22 или 5,12 $см^{-1}$ в зависимости от выбора $^RQ_0$. Для II измерение полос ν_9 и ν_{10} было проведено для определения ζ. Полученные ζ I и II сравниваются друг с другом и результатами других работ. Т. Бирштейн

70911. Колебательно-вращательные спектры метиламина и его дейтерозамещенных. Грей, Лорд (Rotation — vibration spectra of methyl amine and its deuterium derivatives. Gray Allan P., Lord R. C.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 690—705 (англ.)

Исследованы ИК-спектры метиламина (I), метиламина-d_2 (II), метил-d_3-амина (III) и метил-d_3-амина-d_2 (IV) с помощью призменного спектрографа в диапазоне 400—3500 $см^{-1}$ и спектрографов с решетками 75 и 350 *мин/мм* в диапазоне 800—3500 $см^{-1}$. Проведен колебательный анализ и найдены следующие значения основных колебательных частот для I и IV соответственно (в $см^{-1}$): A': ν_1 3361; 2479; 3361; 2477; ν_2 2961; 2961; 2203; 2202; ν_3 2820; 2817; 2077; 2073; ν_4 1623; 1234; 1624; 1227; ν_5 1473; 1468; 1065; 1065; ν_6 1430; 1430; 1142; 1123; ν_7 1130; 1117; 913; 880; ν_8 1044; 997; 973; 942; ν_9 780; 624; 740; 601; A'': ν_{10} 3427; 2556; 3427; 2556; ν_{11} 2985; 2985; 2236; 2238; ν_{12} 1485; 1485; 1077; 1077; ν_{13} 1455; 1140; 1416; 1110; ν_{14} 1195; 1187; 910; 910; ν_{15} 264; 229; 247; 201. Частота ν_{15} соответствует крутильным колебаниям группы NH_2, являясь частотой перехода между уровнями крутильных колебаний $n = 0 \rightarrow 1$. Она вычислена по наблюдаемому расщеплению линий и соответствует потенциальному барьеру высотой 690 $см^{-1}$, что согласуется с микроволновыми данными (РЖХим, 1956, 35029). Переходы $n = 0 \rightarrow 2$ наблюдались в спектрах **I — III**. Инверсионное удвоение линий меньше 1 $см^{-1}$ и не анализировалось в настоящей работе. Вращательные постоянные **I — IV**, найденные на основе вращательного анализа ряда полос, согласуются с рассчитанными исходя из структуры молекул **I**, определенной по микроволновым спектрам. Расщепление вращательных линий, обусловленное конечной высотой барьера внутреннего вращения, не было обнаружено; оценка показывает, что оно меньше разрешающей способности спектрографа. Подробно описаны методы синтеза **II, III** и **IV**. Т. Бирштейн

70912. Исследование с помощью инфракрасной спектроскопии некоторых замещенных *n*-хинонов в области 1600 $см^{-1}$. Жозьен, Дешан (Étude par spectroscopie infrarouge de quelques *p*-quinones substituées dans la region de 1600 cm^{-1}. Josien Marie-Louise, Deschamps Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 26, 3067—3068 (франц.)

На основании исследования ИК-спектров ~30 замещ. *n*-бензохинонов и 1,4-нафтохинонов рассматривается полоса C=O в сравнении с полосами подобной же работы Физера (РЖХим, 1956, 77310). Наблюдаемое удвоение частот колебаний C=O может быть объяснено нарушением симметрии при двух группах C=C. Частоты, расположенные в области 1560—1620 $см^{-1}$, авторы относят к колебаниям ароматич. связей кольца. Сообщается о возможности определения функции, связывающей частоты C=O с природой заместителя. Ю. Егоров

70913. Колебательный спектр N-метилформамида. Де-Граф, Сезерленд (Vibrational spectrum of N-methyl formamide. DeGraaf D. E., Sutherland G. B. B. M.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 716—717 (англ.)

Получены ИК-спектры N-метилформамида (I) (в жидком состоянии, парах и р-ре) и N-дейтеро-N-метилформамида (II) (в жидком и твердом состояниях) в области 320—3600 $см^{-1}$ и поляризованные спектры комб. расс. в области 225—3600 $см^{-1}$. На основании сдвига полос поглощения при ассоциации и дейтерировании и степени деполяризации линий в спектрах комб. расс. дается отнесение частот основных колебаний в I и II. Б. Головнер

70914. Определение эпоксидной группы с помощью инфракрасных спектров. Хенбест, Микинс, Николс, Тейлор (Detection of the epoxide group by infrared spectroscopy. Henbest H. B., Meakins G. D., Nicholls B., Taylor K. J.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1459—1462 (англ.)

Авторы отмечают, что в ИК-спектрах различных соединений, содержащих эпоксидную группу, наблюдаются полосы поглощения в области 2990—3050 $см^{-1}$, связанные с вал. кол. групп C—H, входящих в эпоксидное кольцо. Напр., в ИК-спектре 1,2-эпоксициклогексана имеется полоса средней интенсивности 2999 $см^{-1}$, отсутствующая в спектре циклогексана. В работе обсуждается связь между положением указанных полос поглощения и строением эпоксидных соединений. А. Васильев

70915. Анилиды кислот. IV. Инфракрасные спектры поглощения анилидов жирных кислот. Дейкстра, Йонге (Acid anilides. IV. The infra-red absorption spectra of fatty acid anilides. Dijkstra G., Jonge A. P. de), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 9-10, 1173—1178 (англ.)

Продолжено дальнейшее изучение св-в анилидов насыщ. жирных к-т (РЖХим, 1956, 78519). Получены ИК-спектры 15 производных C_6H_5—NH—CO—R (I) с R от C_1 до C_{18}. Спектры I во многом подобны спектрам амидов. Полосы 3280 и 3080 $см^{-1}$ отнесены к группе NH, 1700 $см^{-1}$ — к ν(C=O). При переходе от твердого состояния к жидкому в спектрах I наблюдается расщепление полосы 750 $см^{-1}$ на 735 и 755 $см^{-1}$ и исчезновение полосы 960 $см^{-1}$, характерной для спектров I с R выше C_4. Для целей идентификации удобны спектры кристаллич. соединений, имеющие более четкие полосы. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 7189. Ю. Егоров

70916. Инфракрасные спектры некоторых продуктов реакции октафторизобутена. Халперн, Голденсон (Infrared spectra of some reaction products of octafluoroisobutene. Halpern Ernest Goldenson Jerome), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 10, 1372—1374 (англ.)

Приведены ИК-спектры в области 2—15 μ 13 новых фторорганич. соединений: $(CF_3)_2CHCF_2OC_2H_5$ (I), $(CF_3)_2CHCF_2O_nC_3H_7$ (II), $(CF_3)_2CHCF_2O_nC_4H_9$ (III), $(CF_3)_2C=CFOCH_3$ (IV), $(CF_3)_2C=CFOC_2H_5$ $(CF_3)_2C=CFO_nC_3H_7$-$(CF_3)_2C=CFOCH(CH_3)_2$, $(CF_3)_2C=CFO_nC_4H_9$ (V), $(CF_3)_2$-$CHCOF$, $(CF_3)_2CHCONH_2$, $(CF_3)_2CHCOO_nC_3H_7$, $(CF_3)_2$-

$NCOOC_2H_5$, $(CF_3)_2NCOF$. Обсуждается связь спектров со структорой. Насыщ. соединения типа **I** не показывают поглощения в области 5—6,2 μ, тогда как ненасыщ. соединения типа **IV** поглощают около 5,9 μ. Спектры **I—III** имеют полосы около 9,0; 9,6; 10,9; 11,8; 13,2; 13,8 и 14,2 μ, а **IV — V** около 8,8; 9,6; 10,1; 13,1; 13,6 и 14,1 μ. Спектры всех соединений, содержащих группу $(CF_3)_2C$, имеют полосу средней интенсивности в области 13,0—13,3 μ и сильное поглощение в области 14—14,2 μ. Проверена линейная зависимость между длиной волны полосы C = O и суммой электроотрицательностей заместителей у атома C (РЖХим, 1956, 9046) фторсодержащих карбонильных соединений. По данному ур-нию рассчитаны длины волн максимумов полос поглощения. Отклонения от эксперим. значений лежат в интервале от —0,10 до + 0,17 μ.

В. Медведева

70917. **Инфракрасные спектры и полярные эффекты. Часть III. Внутренние спектральные зависимости. Беллами, Вильямс. Часть IV. Стерические препятствия полярных эффектов и их использование для изучения вращательной изомерии. Беллами, Томас, Вильямс. Часть V. Карбонил-карбонильные взаимодействия. Беллами, Вильямс. Часть VI. Внутренние и внешние спектральные зависимости. Беллами, Вильямс** (Infrared spectra and polar effects. Part III. Internal spectral relationships. Bellamy L. J., Williams R. L., Part IV. Steric rectrictions of polar effects and their application in studies on rotational isomerism. Bellamy L. J., Thomas L. C., Williams R. L. Part V. Carbonyl — carbonyl interactions. Bellamy L. J., Williams R. L. Part VI. Internal and external spectral relationships. Bellamy L. J., Williams R. L.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2753—2757; Oct., 3704—3708; 1957, febr., 861—862; 863—868 (англ.)

III. В продолжение предыдущей работы (часть II, РЖХим, 1957, 36843) исследуется зависимость между положением частот метильных групп в соединениях типа CH_3X и природой атома X. Полагая, что положение частот группы CH_3 не зависит от массы атома X, а определяется главным образом его индукционным влиянием, авторы принимают частоту колебания связи H—X за меру такого влияния атома X. Показано, что график, на котором по одной оси отложены частоты H—X (X — галоид от F до J), а по другой — значения 6 частот группы CH_3 (ν_1 и ν_4 — валентные C—H, ν_2 и ν_5 — деформационные CH, ν_6 — качательные и ν_3 — C—X), дает линейную зависимость для каждой частоты. Эта закономерность может быть распространена и на различные соединения этого типа, где X = CN, CF_3, $SiCl_3$, OH и др. Построенная аналогичным образом зависимость (H—X от ν_1 — ν_6) позволяет в довольно хорошем соответствии с опытом определять положения частот метильных групп. Обсуждается возможность установления связи между смещением частот и состоянием электронного облака связи C—X.

IV. В циклич. кетонах при экваториальном расположении атома α-галоида, имеет место повышение частоты C=O на 20 $см^{-1}$, а при противоположном расположении изменения частоты не происходит. Для выяснения причины отклонения от установленной выше закономерности исследованы ИК-спектры следующих соединений: ω-хлор-(**I**), ω-4-дихлор-, ω,3,4-, ω-2,5-, ω-2,4-трихлор-, ω-2,4,6-тетрахлор- и ω,ω-дихлор ацетофенонов в различных состояниях (кристалич., жидком и в р-ре). Установлено, что изученные соединения имеют в жидком состоянии и в р-ре две частоты, так **I** 1697, 1685 $см^{-1}$ (жидк.), 1704, 1682 $см^{-1}$ (р-р). С ростом т-ры частота 1685 (1682) повышает интенсивность, а 1697 (1704) — понижает. Эти изменения объясняются существованием поворотных изомеров, каждый из которых обладает своей частотой вал. кол. связи C=O. Показано, что более стабильным изомером является тот, в котором атом Cl находится в *цис*-положении по отношению к карбонильной группе.

V. Исследовались ИК-спектры в области колебаний C=O и OH 17-ацетокси-16-оксостероидов типа 3β,17β-дегидроксиандрост-5-ен-16-она, 3β,17β-диацетоксиандрост-5-ен-16-она, 17β-гидрокси-3β-метоксиандрост-5-ен-16-она и др. Для всех 17-ацетоксипроизводных наблюдалась частота C=O в области 1754—1757 $см^{-1}$, а для соответствующих частот сложных эфирных групп — в области 1736—1742 $см^{-1}$. Небольшое (6—15 $см^{-1}$) понижение карбонильной частоты в соединениях с группой OH объясняется образованием водородных связей. Так как в аналогичных по строению 21-ацетокси-20-оксо- и 12-ацетокси-11-оксостероидах наблюдались значительные (до 20 $см^{-1}$) повышения частот C=O, то авторы полагают, что это можно объяснить внутримолекулярным и дипольным взаимодействиями при определенной пространственной конфигурации.

VI. Рассматривается зависимость между симметричной (ν_s) и антисимметричной (ν_{as}) частотами группы — SO_2 в соединениях $R_1R_2SO_2$ (**II**) и между частотами вал. кол. групп C=O и N=O в соединениях $RCO \cdot CH_3$ (**III**) и RNO (**IV**), где R = Cl, F, Br, OH, OCH_3, CF_3 и др. По литературным данным для **II** установлена линейная зависимость ν_s и ν_{as}, что дает возможность по радикалам R_1R_2 и одной из частот найти положение другой. Менее удовлетворительные результаты были получены и для нитросоединений R—NO_2. Отклонения объясняются близостью к атомам кислорода заместителей в α-положении. Сопоставление частот C=O и N=O в **III** и **IV** при одинаковых R позволило установить пропорциональное изменение этих частот при изменении соответствующих радикалов. Построен график, из которого по положению частоты C=O можно найти положение частоты N=O. Отклонения наблюдаются для *цис*-изомеров нитрозосоединений, вследствие близкого расположения атомов O и заместителей, а также в CF_3NO (понижение частоты N=O) из-за отталкивающих сил между атомами F и группой N=O, что искажает симметрию молекулы.

Ю. Егоров

70918. **Исследования оксимов в инфракрасной области спектра. II. Колебательные спектры формальдоксима и ацетоксима. Калифано, Лютке** (Infrarotuntersuchungen an Oximen. II. Die Schwingungsspektren des Formaldoxims and des Acetonoxims. Califano S., Lüttke W.), Z. phys.. Chem. (DFA), 1956, 6, № 1-2, 83—104 (нем.)

Получены ИК-спектры поглощения в области 400—5000 $см^{-1}$ газообразного формальдоксима (**I**) и ацетоксима (**II**) в газообразном, кристаллич. состояниях и р-ре, а также дейтероацетоксима. Для **I** даны следующее отнесение основных частот ($см^{-1}$): *A'* ν_1 вал. кол. OH 3646, ν_2 симм. вал. кол. CH_2 3098, ν_3 асимм. вал. кол. CH_2 2976, ν_4 вал. кол. C=N 1642, ν_5 симм. деф. кол. CH_2 1410, ν_6 деф. кол. OH 1315, ν_7 симм. деф. кол. CH_2 1154, ν_8 деф. кол. NO 888, ν_9 деф. кол. C=N—O 535; *A''* ν_{10} симм. деф. кол. CH_2 949, ν_{11} асимм. деф. кол. CH_2 770 и ν_{12} деф. кол. OH ~420. Отнесение основных частот **II** в $см^{-1}$ (первое — ИК-спектр газа, второе — кристаллич., третье — спектр комб. расс. и четвертое — ИК-спектр газа R·OD): *A'* ν_1 вал. кол. OH 3650, 3185, 3218, 2688; ν_2 и ν_3 асимм. вал. кол. CH_3 2924 или 2857, 2933, 2949 или 2919, 2933; ν_4 и ν_5 симм. вал. кол. CH_3 2924 или 2857, 2933, 2949 или 2919, 2874; ν_6 вал. кол. C=N 1662, 1672, 1666, 1669; ν_7 и ν_8 асимм. деф. кол. CH_3 1458, 1477, 1430, 1451; ν_9 и ν_{10} симм. деф. кол. CH_3 1377 и 1377, 1368, 1380, 1379; ν_{11} деф. кол. OH

1340, 1477, 1430, 985; ν_{12} вал. кол. CC 1248, 1266, 1246, 1247; ν_{13} и ν_{14} деф. кол. CH_3, 1086 и 1051; 1078 и 1058, 1083, 1052; ν_{15} деф. кол. NO 922, 958 и 948, 953, 917; ν_{16} симм. деф. кол. CC 844, 820, 813, 846; ν_{17} скелетн. кол. 662; ν_{18} скелетн. кол. 589, 591, 595; ν_{19} скелетн. кол. в спектре комб. расс. 340; A'' ν_{20} и ν_{21} вал. кол. CH_3 2967, 2933, 2990, 2994; ν_{22} и ν_{23} деф. кол. CH_3 1439, 1437 и 1424, 1430, 1433; ν_{24} и ν_{25} деф. кол. CH_3 968, 971 и 922, 953 и 928; ν_{26} деф. кол. OH 709, 790, 734; ν_{27} 487, 479, 484; ν_{28} 248; ν_{29} и ν_{30} деф. кол. в спектре ком. расс. 222. Исследованные I и II имеют оксимную форму. Некоторые полосы авторы не смогли отнести к колебаниям этой формы и их происхождение объясняют наличием в небольшом кол-ве имин-N-оксидной формы. Ниже т-ры 134° I существует только в виде тримера. Приведены ИК-спектры I и II при различных т-рах и дана интерпретация обертонов и составных тонов. Часть I см. РЖХим, 1957, 43735. Е. Покровский

70919. Интенсивность ИК-полосы поглощения, обусловленной колебаниями связи C≡N в некоторых нитрилах. Сообщение III. Хлорбензонитрил. Галло, Сенси (Intensità della banda di assorbimento nell' infrarosso dovuta alla vibrazione del legame C≡N in alcuni nitrili. Nota III. Clorobenzonitrili. Gallo Gian Gualberto, Sensi Piero), Ann. chimica, 1956, 46, № 10, 816—820 (итал.)

Исследована интегральная интенсивность ИК-полосы поглощения группы C≡N *о*- (I), *м*- (II) и *п*- (III) хлорбензонитрилов. Найдено, что в области конц-ий I—III 0,022—0,11 *М* в $CHCl_3$ выполняется закон Ламберта — Бера; интенсивность поглощения изменяется в следующем порядке: I < II < III, в согласии с теоретич. предсказаниями, так как для хлора $-I$-эффект превосходит $+M$-эффект. Отмечено, что интенсивность данной полосы для III значительно выше, а для II и I — ниже, чем для незамещ. бензонитрила, что также объяснено соотношением $-I$- и $+M$-эффектов заместителя. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 46049. А. Сергеев

70920. Спектр комбинационного рассеяния и строение расплавленного двухлористого галлия. Вудуорд, Гартон, Робертс (Raman spectrum and constitution of fused gallium dichloride. Woodward L. A., Garton G., Roberts H. L.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3723—3725 (англ.)

В спектре комб. расс. расплавленного двухлористого галлия (I) при т-ре 190° наблюдались 4 линии: 115, 153, 346 и 380 *см*$^{-1}$, одна из которых (346 *см*$^{-1}$) сильно поляризована. Спектр I совпадает с ранее исследованным спектром иона $GaCl_4^-$ в водн. р-ре. На этом основании предполагается, что молекула I в расплаве имеет строение $[Ga^+][GaCl_4^-]$; колебательной частоты связи Ga—Ga не найдено (РЖХим, 1957, 36846). Е. Покровский

70921. Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния окситрихлорида ванадия. Миллер, Казинс (Infrared and Raman spectra of vanadium oxytrichloride. Miller Foil A., Cousins Lauren R.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 329—331 (англ.)

Получены спектр комб. расс. и ИК-спектр поглощения $VOCl_3$ в жидком состоянии в области 300—2200 *см*$^{-1}$. Из анализа спектров, данных поляризации и сопоставления со спектром $POCl_3$ интерпретированы следующие основные частоты (симметрия молекулы C_{3v}): A_1 1035 вал. кол. V=O, 408 вал. кол. V—Cl, 165 деф. кол. VCl_3; *E* 504 вал. кол. V—Cl, 249 деф. кол. VCl_3, 129 деф. кол. Cl_3—V—O. Дано отнесение наблюдаемых обертонов и составных тонов. Ю. Егоров

70922. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния дифтордихлорэтилена. Манн, Плайлер (Infrared and Raman spectra of *trans*difluorodichloroethylene. Mann D. E., Plyler Earle K.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 773—779 (англ.)

Приведены кривые поглощения в области 2—65 μ и таблицы частот, наблюденных в ИК-спектре газообразного и спектре комб. расс. жидкого $C_2F_2Cl_2$ (I). Предложена полная интерпретация обертонов и составных частот. Расчеты частот колебаний асимметричной молекулы I и других фторохлорэтиленов, выполненные в предыдущей работе авторов (РЖХим, 1957, 40319), позволили установить некоторую систему силовых постоянных для молекул типа $C_2F_xCl_{4-x}$, по которой вычислены частоты *цис*- и *транс*-изомеров I. Сравнение вычисленных частот с наблюденными и с частотами ранее изученных молекул дает возможность определить фундаментальные частоты молекулы *транс*-изомера I: a_g 1707, 1186, 632, 425, 288; a_u 333, 140; b_g 529; b_u 1190, 892, 426, 175. Некоторые частоты, наблюденные в спектре комб. расс., отнесены к *цис*-изомеру I. Поэтому предполагается наличие небольшого кол-ва этих молекул в исследованном в-ве. Оцененные фундаментальные частоты *цис*-изомера I 1707, 1160, 564, 329; b_1 452, 425: a_2 329; b_2 529. Найденные фундаментальные частоты *транс*-изомера I использованы для вычисления термодинамич. функций C_p^0/R, $(H^0-E_0^0)/RT$, $-(F^0-E_0^0)/RT$, S^0/R в области 200—1500°K. В расчете этих величин приняты значения длин связей (в A) C—C 1,31, C—F 1,31, C—Cl 1,72 и значения главных моментов инерции 193,115; 561,772; 754,887·10^{-40} *г см*^{2}. М. Ковнер

70923. Спектр комбинационного рассеяния твердой селенистой кислоты. Зимон, Петцольд (Das Raman-Spektrum der festen selenigen Säure. Simon A., Paetzold R.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 5, 108 (нем.)

Получен спектр комб. расс. твердой H_2SeO_3 (I). Показано, что спектр I, полученный ранее (Venkateswaran, C. S: Proc. Indian. Acad. Sci., 1936, Sect., A3, 533; Current Sci., 1935, 4, 309) состоял только из линий SeO_2, образовавшейся при сушке I. Е. Попов

70924. Колебательные спектры некоторых кристаллических и стеклообразных фосфатов. Колесова В. А., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 2, 165—173

Исследованы спектры комб. расс. ряда двухкомпонентных натриево-фосфатных стекол с разным соотношением окислов Na_2O и P_2O_5. Для этих же стекол, а также для стеклообразного фосфорного ангидрида P_2O_5 и кристаллических фосфатов $Na_4P_2O_7$, $Na_3PO_4\cdot12H_2O$ получены ИК-спектры поглощения в области 2000—420 *см*$^{-1}$. На основе представлений о стекле как о полимере проведена аналогия между изменениями в колебательных спектрах натриево-фосфатных и щелочно-силикатных стекол в зависимости от степени полимеризации структурной сетки стекла. Резюме автора

70925. О строении кислых сульфитов. I. Водные растворы дисульфита (пиросульфита) и их поведение в зависимости от концентрации и степени основности. II. Равновесия кислых сульфитов в водных растворах на основании данных спектров комбинационного рассеяния растворов в воде, метаноле и в кристаллических солях щелочных металлов. Зимон, Вальдман (Über die Konstitution der sauren Sulfite. I. Wäßrige Disulfit-(Pyrosulfit-)Lösungen und ihr Verhalten in Abhängigkeit von Konzentration und Alkalisierungsgrad. II. Die Gleichgewichte der sauren Sulfite in wäßrigen Lösungen auf Grund der Raman-Spektren der in Wasser und in Methanol gelösten sowie der kristallisierten Alkalisalze. Simon A., Waldmann K.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, 281, № 3-4, 113—134, 135—150 (нем.)

I. Получены спектры комб. расс. р-ров $K_2S_2O_5$ и $Na_2S_2O_5$ в H_2O и D_2O, а также в KOH. Полученные

спектры р-ров солей не отличаются от спектров дисульфитных ионов и являются спектрами соответствующих анионов. Исследовано изменение линий комб. расс. при изменении конц-ии р-ров и при нейтр-ции р-ров путем добавления KOH. Наблюдавшиеся в спектре линии были разбиты на 4 группы, по разному реагирующие на вышеуказанные изменения, которые относятся к следующим ионам, находящимся в р-ре: $HO—SO_2^-$, $S_2O_5^{2-}$, $H—SO_3^-$ и SO_3^{2-}. Частоты 2532 *см*$^{-1}$ в H_2O и 1843 *см*$^{-1}$ в D_2O отнесены к вал. кол. связей S—H и S—D ионов $H—SO_3^-$ и $D—SO_3^-$. Частота 423 *см*$^{-1}$ не может быть отнесена только к одной связи S—S иона $S_2O_5^{2-}$, а характерна и для других ионов, находящихся между собой в равновесии.

II. Получены спектры комб. расс. твердых $K_2S_2O_5$ и $Na_2S_2O_5$, р-ра $Na_2S_2O_5$ в метаноле и H_2O. Даны следующие отнесения частот (*см*$^{-1}$) для $K_2S_2O_5$: 231 и 309 кол. S—O; 423 кол. S—S иона $S_2O_5^{2-}$; 506 кол. иона $S_2O_5^{2-}$; 709 кол. иона $H—SO_3^-$. Из измерений pH и полученных спектров следует, что в водн. р-рах присутствуют 3 равновесные системы: 1) $S_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HSO_3^-$; 2) $HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$; 3) $HO—SO_2^- \rightleftarrows H—SO_3^-$. Конц-ия ионов $HO—SO_2$ мала. Из криоскопич. измерений следует, что при большой конц-ии S_2O_5 образуется 3 иона $S_2O_5^{2-}$ и при малой конц-ии 4 иона HSO_3^-.

Е. Покровский

70926. Спектр комбинационного рассеяния и строение гексабромстаннеат-иона в водном растворе. Вудуорд, Андерсон (Raman spectrum and structure of the hexabromostannate ion in aqueous solution. Woodward L. A., Anderson L. E.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1284—1286 (англ.)

Для определения строения иона $SnBr_6^{2-}$ (**I**) в воде получены спектры комб. расс. р-ров $SnBr_4$ и HBr в различных соотношениях $R = [Br(\text{общ.})]/[Sn]$. При повышении R цвет р-ра изменяется от бесцветного ($R = 4$) до темно-желтого ($R = 13$). При этом в спектре комб. расс. вместо наблюдавшихся первоначально двух частот 218 и 80 *см*$^{-1}$ появляются при $R > 8$ три: 95, 138 и 185 *см*$^{-1}$. Интенсивности и поляризации этих линий подтверждают октаэдрич. строение **I** (симметрия O_h) и позволяют отнести указанные частоты к $\nu_3(F_{2g})$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_1(A_{1g})$ соответственно. Цвет р-ра объясняется наличием равновесия $SnBr_4 + 2Br^- \rightleftarrows SnBr_6^{2-}$, которое смещается вправо с увеличением R.

Ю. Егоров

70927. Колебания гексагидратированных ионов $M(H_2O)_6$ в орторомбических кристаллах сульфатов с семью молекулами воды. Лафон (Vibrations des ions hexahydratés $M(H_2O)_6$ dans les cristaux des sulfates orthorhombiques à sept molécules d'eau. Lafont Robert), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № **11**, 1481—1483 (франц.)

В спектрах комб. расс. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ частоты 370 и 394 *см*$^{-1}$ на основании высокой интенсивности отнесены к полносимметричным колебаниям (ν_1, A_{1g}) гексагидратированного иона, имеющего симметрию O_h. Кроме того, найдены частоты 205, 258 и 200, 239 *см*$^{-1}$, отнесенные к ν_2, E_g и ν_3, F_{2g} соединений Mg и Zn. ν_1, ν_2, ν_3 приближенно удовлетворяют соотношению $\nu_3^2/(\nu_1^2 - \nu_2^2) = 2/3$, вытекающему из расчета, основанного на модели центральных сил. В предположении кулоновского характера сил взаимодействия 6 силовых постоянных этой модели могут быть вычислены в функции $\varepsilon = q^2/R_0^3$ (q — заряд внешних атомов октаэдра и R_0 — их расстояние от центрального атома). По опытным значениям ν_1 и ν_2 найдены значения ε и $q/e = 1{,}07$ и 1,29 для $Mg(H_2O)_6$ и $Zn(H_2O)_6$. С этими значениями вычислены частоты ν_4, ν_5, ν_6, активные в ИК-спектре: 134, 269, 499 и 276, 148, 275 *см*$^{-1}$. Значение q/e близко к 1, что согласуется с моделью молекулы воды Бернала и Фаулера (Fowler, Bernal, J. Chem. Phys., 1933, 515). Это совпадение подтверждает электростатич. природу сил, связывающих молекулы воды в ионных кристаллах.

М. Ковнер

70928. Спектры комбинационного рассеяния этоксихлорсиланов. Мурата, Каваи (エトキシクロルシランのラマンスペクトル．村田弘，川井清保)，日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1543—1546 (японск.)

Получены спектры комб. расс. $SiCl_4$, $Si(OC_2H_5)Cl_3$, $Si(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Si(OC_2H_5)_3Cl$ и $Si(OC_2H_5)_4$. Рассматривая эти молекулы, состоящие из группы SiO_nCl_{-n} и групп C_2H_5O, вычислены нормальные колебания. Наблюдаемые частоты отнесены к различным типам. Сделанное отнесение частот мало отличается от отнесения Дюшена (Duchesne, J. Chem. Phys, 1948, 16, 1009). Показано, что при отнесении частот необходимо учитывать спектры полных серий соединений, а не ограничиваться только спектрами простых соединений.

Chem. Abstr. 1957, № 4, 2398. M. Kubo

70929. Спектры комбинационного рассеяния метоксихлорсиланов. Мурата, Каваи, Йокоо (メトキシクロルシランのラマンスペクトル。村田弘,川井清保,横尾政三)，日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 893—896 (японск.)

Синтезированы $Si(OCH_3)Cl_3$ (I), $Si(OCH_3)_2Cl_2$ (II) и $Si(OCH_3)_3Cl$ (III). Получены спектры комб. расс. I—III и $SiCl_4$. Наблюдаемые частоты отнесены к различным видам колебаний. Результаты отнесения сопоставлены с теоретическими данными, рассчитанными по методу Симаноути — Вильсона.

Chem. Abstr., 1956, № 22, 16392. M. Kubo

70930. Микроволновый спектр и структура муравьиной кислоты. Лернер, Дейли, Френд (Microwave spectrum and structure of formic acid. Lerner R. G., Dailey B. P., Friend J. P.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 680—683 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 20—50 *кМгц* исследованы спектры $HC^{12}OOH$ (I), $HC^{12}OOD$ (II), $DC^{12}OOH$ (III), $DC^{12}OOD$ (IV), $HC^{13}OOH$ (V). Исследованы переходы $\Delta K_{-1} = 0$; $\Delta K_{+1} = 1$, $J = 0 \to 1$, $1 \to 2$ в **I — V**, $J = 5 \to 5$ в **I**, **II** и $J = 4 \to 4$ в **III—IV**. При пренебрежении центробежным возмущением найдены вращательные постоянные (в *Мгц*): **I** A 16 800; B 12 055,1; C 10 416,0; **II** A 64 500; B 11 762,5; C 9970,1; **III** A 63 000; B 12 055,6; C 9955,8; **IV** A 48 000; B 11 759,7; C 9534,2; **V** B 12 053,7; C 10 378,9. Значения постоянных B и C согласуются со следующей структурой молекул: r_{CH} 1,085 ± 0,025 A; $r_{C=O}$ 1,245 ± 0,002 A; r_{C-O} 1,32 ± 0,002 A; r_{O-H} 0,95 ± 0,020 A; ∠OCO 124°18′; ∠COH 107°48′ ± 1°; r_{O-O} 2,261 ± 0,004 A; $r_{C-O}/r_{C=O} = 1{,}054 \pm 0{,}003$. Значения $r_{C=O}$ и r_{C-O} отвечают соответственно 75 и 32% двойственности. Обнаружен сателлит линии $0_{00} \to 1_{01}$ **I**, соответствующий крутильным колебаниям частоты 667 ± 41 *см*$^{-1}$. В приближении гармонич. осциллятора найдена соответствующая высота барьера внутреннего вращения группы OH 5950 *см*$^{-1}$ (17 000 *кал/моль*).

Т. Бирштейн

70931. Микроволновый спектр винилиденхлорида. Сэкино, Нисикава (Microwave spectrum of vinylidene chloride. Sekino Shozo, Nishikawa Tetsuji), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 1, 43—48 (англ.)

С помощью спектрографа со штарковской модуляцией исследовано около 90 линий спектра винилиденхлорида в диапазоне 18—26 *кМгц*. Отождествлено ~30 линий с J до 13 $Cl_2^{35}C_2H_2$ (I) и $Cl^{35}Cl^{37}C_2H_2$ (II) и найдены значения моментов инерции (в ат. ед. массы × A²):

XUM

I 67,697; 148,18; 216,11; $\Delta = 0{,}23$; II 68,088; 152,29; 220,60; $\Delta = 0{,}22$. При d_{CC} 1,32 A; d_{CH} 1,07 A и $\angle$ HCC 120° найдено d_{CCl} $1{,}727 \pm 0{,}01$ A; $\angle$ ClCC 123°10′ ± 1°30′. Переходы $9_{3,6} \to 9_{4,5}$; $10_{2,8} \to 10_{3,7}$; $13_{3,10} \to 13_{4,9}$ являлись триплетными вследствие квадрупольного взаимодействия. Из сверхтонкой структуры найдено eQq—78,7 ± ± 1,0 *Мгц* в направлении связи C — Cl; параметр асимметрии η 0,12 ± 0,01 для Cl^{35}. Наблюдаемые величины eQq и η соответствуют 5% двоесвязности связи C — Cl. Полагая, что s — гибридизация орбит Cl одинакова для связей CCl в различных молекулах и составляет 15% для связей p_σ и 0% для связей p_π, авторы находят по величине квадрупольного взаимодействия, что ионный характер связи C — Cl составляет ~15%. Пересмотрена также структура винилхлорида (РЖХим, 1957, 126). При d_{CC} $1{,}34 \pm 0{,}02$ A найдено d_{CCl} $1{,}724 \pm 0{,}015$ A, $\angle$ ClCC 120°3′ ± 30′; eQq — 77,8 *Мгц*; η 0,20. Эти величины дают 7% двоесвязности и 16% ионного характера связи C — Cl.

Т. Бирштейн

70932. **Микроволновый спектр и структура пропионитрила. Лернер, Дейли** (Microwave spectrum and structure of propionitrile. Lerner R. G., Dailey B. P.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 678—680 (англ.)

С помощью спектрографа со штарковской модуляцией в диапазоне 17—28 *kМгц* исследован спектр $C_2H_5C^{12}N$ (I), $C_2H_5C^{13}N$ (II) и $CD_3CHDC^{12}N$ (III). Наблюдались переходы $\Delta K_{-1} = 0$, $\Delta K_{+1} = 0$, $J = 1 \to 2$ и $2 \to 3$ для I и $J = 2 \to 3$ для II и III. Найдено (в *Мгц*): I A 27 400 ($J = 1 \to 2$); 26 900 ($J = 2 \to 3$); B 4714, 00, C 4235,07; II A 27 200; B 4689,77; C 4214,87; III A 20 400; B 4169,47; C 3736,83. Полученные значения B и C согласуются со следующими параметрами: $r_{CH_2-CH_3}$ $1{,}5479 \pm 0{,}0015$ A; r_{CH_2-CN} $1{,}4735 \pm 0{,}0015$ A; $r_{C\equiv N}$ $1{,}1566 \pm 0{,}0015$ A; r_{C-H} $1{,}0914 \pm 0{,}0015$; $\angle$ CCC 110°32′ ± 2′; $\angle$ HCH 109°19′ ± 10′. Длина связи r_{CH_2-CN} соответствует 22% двоесвязности. В случае I наблюдались колебательные сателлиты линий, соответствующие частоте крутильных колебаний 226 *см*$^{-1}$, а также колебательной частоте 378 *см*$^{-1}$. Частоте 226 *см*$^{-1}$ при приведенном моменте инерции I $5{,}05 \cdot 10^{-40}$ *гсм*^{2} соответствует высота синусоидального барьера 1150 ± 100 *см*$^{-1}$ (3280 ± 290 *кал/моль*).

Т. Бирштейн

70933. **Микроволновый спектр и дипольный момент *s-транс*-акролеина. Уагнер, Файн, Симмонс, Голдстейн** (Microwave spectrum, structure, and dipole moment of *s-trans* acrolein. Wagner Roselin, Fine J., Simmons J. W., Goldstein J. H.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 634—637 (англ.)

С помощью спектрографа со штарковской модуляцией в диапазоне 18—37 *kМгц* исследованы переходы R-ветви от $J = 1 \to 2$ до $J = 3 \to 4$ в основном и трех возбужденных состояниях крутильных колебаний в *s-транс*-изомере акролеина. Найдены значения вращательных постоянных в основном и возбужденном колебательных состояниях; малый квантовый дефект 0,05 ат. ед. массы × A² свидетельствует о плоской структуре молекулы. Опытные данные соответствуют следующим параметрам: d_{C-C} 1,45 A; d_{C-H} 1,09 A; $d_{C=C}$ 1,36 A; $d_{C=O}$ 1,22 A; $\angle$C — C = C 122°5′; $\angle$C—C=O 122°5′; $\angle$C = C — H 120°. По интенсивностям наблюдаемых сателлитов определена частота крутильных колебаний 200 ± 50 *см*$^{-1}$, что соответствует нижнему пределу высоты барьера, разделяющего *цис-* и *транс*-изомеры 800 *см*$^{-1}$ (2280 *кал / моль*). Исследован эффект Штарка второго порядка на переходах $2_{02} \to 3_{03}$: M=0,2 и $2_{12} \to 3_{13}$; $M = 1$. Найдено μ_a $3{,}06 \pm 0{,}04$ D; μ_b 0,54 ± ± 0,14 D; μ $3{,}11 \pm 0{,}04$ D. Вектор дипольного момента составляет угол $14° \pm 2°$ с осью C = O. Спектральные линии *s-цис*-акролеина имеют весьма малую интенсивность, что свидетельствует о том, что основным изомером акролеина является *s-транс*-изомер. Разность энергий между *цис-* и *транс*-изомерами акролеина составляет ~2500 *кал / моль*, так что содержание *цис*-изомера не превышает нескольких процентов.

Т. Бирштейн

70934. **Зависимость частот чисто квадрупольного резонанса от температуры и давления. Кусида, Бенедек, Бломберген** (Dependence of the pure quadrupole resonance frequency on pressure and temperature. Kushida T., Benedek G. K., Bloembergen N.), Phys. Rev., 1956, 104, № 5, 1364—1377 (англ.)

Выдвинутая ранее теория зависимости чисто квадрупольного расщепления от т-ры не дает полного согласия с экспериментом; авторы видят причину расхождения в зависимости квадрупольных частот от объема. Так как резонансные частоты являются функцией тензора градиента электрич. поля и угла между его осью и средним по времени направлением: $\nu = c\langle q\rangle_{ср}(1 - {}^3/_2\langle\theta^2\rangle_{ср})$, то ввиду зависимости q и θ от амплитуд нормальных колебаний в узлах кристаллич. решетки, в свою очередь зависящих от давления и т-ры, резонансные частоты можно представить как функции последних. Разлагая q и θ в ряд по степеням амплитуд нормальных колебаний ξ_i и пренебрегая членами порядка выше 2-го, авторы получают выражение: $\nu = \nu_0(1 - {}^3/_4\Sigma_i A_i\xi_i^2)$ (1), где A_i определяется коэффициентами разложения q и θ. Так как энергия i-го нормального колебания равна средней энергии гармонич. осциллятора, то: ${}^1/_2\omega_i^2\xi_i^2 = \hbar\omega_i\{{}^1/_2 + 1/[\exp(h\omega_i/kT) - 1]\}$ (2). Из (1) и (2) вытекает температурная зависимость резонансных частот при постоянном объеме. После упрощений получается соотношение: $\nu = a(1 + bT + c/T)$, где a, b и c зависят от объема. На основе выдвинутой теории рассмотрены полученные авторами эксперим. данные для Cl^{35} в $KClO_3$ и n-дихлорбензоле и Cu^{63} в Cu при т-рах от —77 до +100° в интервале давл. 1—10 000 *атм*. Результаты эксперимента хорошо согласуются с предложенной теорией. Изучена зависимость градиента электрич. поля $q_0 = \partial^2V/\partial z^2$ от объема, выражаемая ф-лой: $q_0(V) = q_0(V_0)(V/V_0)^n$. Для $KClO_3$ $n \sim 0{,}025$, для Cu_2O $n \sim -1$, что указывает на ионное строение кристаллич. решетки; в n-$C_6H_4Cl_2$ $0 < n < 0{,}04$, в соответствии с чисто мол. структурой. Для n-дихлорбензола обнаружена новая кристаллич. фаза, устойчивая в интервале давл. 750—1600 *атм*.

В. Бендерский

70935. **Непосредственное измерение моментов кривой парамагнитного резонанса. Измерение на крыльях дисперсионной кривой. Эрве** (La mesure directe des moments caractéristiques de la structure de raie en résonance paramagnétique: mesure sur les «ailes» de la courbe de dispersion. Hervé Jacques), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 9, 1182—1185 (франц.)

На основании ф-л Крамерса—Кронига получено разложение в ряд действительной части комплексной парамагнитной восприимчивости $\chi_1(f) = -\Sigma_{i=0}^{n} A_i/(f - f_0)^{i+1} - R_n$, где f_0 — резонансная частота переменного поля, A_i — моменты кривой парамагнитного резонанса. Значения A_i, наилучшим образом аппроксимирующие эксперим. дисперсионную кривую на ее крыльях, могут быть непосредственно сопоставлены с теоретич. значениями моментов кривой парамагнитного резонанса.

У. К.

70936. **Ядерное магнитное резонансное поглощение в H_2O на поверхности TiO_2. Мейс, Брейди** (Nuclear magnetic resonance absorption by H_2O on TiO_2. Mays John M., Brady George W.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 583 (англ.)

С помощью протонного резонанса изучалась адсорбция воды на TiO_2. Резонансное поглощение адсорбированной воды не исчезает даже после 4-часового выдерживания образца в высоком вакууме при 350° C. Время релаксации T_1 (0,1 сек.) и ширина линии (0,2—0,3 *гс*) не изменяются при 300°, 195° и 77° K. Изменение интенсивности с т-рой говорит о том, что все молекулы дают одинаковые резонансные линии. Та же картина получается, если после дегазации привести образец в контакт с парами воды при давл. $5 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. (случай 1). Если же поместить образец в водяной пар под давлением 4,6 *мм* рт. ст., то при 300° K линия имеет ширину < 0,1 *гс*, а при 77° K $\sim$ 10 *гс* (случай 2). Эти результаты говорят о том, что в случае 1 молекулы H_2O адсорбированы в кол-ве, недостаточном для образования мономолекулярного слоя, и не связаны друг с другом. Хим. силы настолько велики, что ледяные комплексы при низких т-рах не образуются и молекулы сохраняют движение при всех т-рах. В случае 2 образуется мономолекулярный слой, который при комнатной т-ре ведет себя подобно жидкой воде, а при 77° K — подобно льду. Л. Шекун

70937. Спектры ядерного резонанса и структура моно- и дигидратов трифторида бора. Форд, Ричардс (Nuclear-resonance spectra and the structures of the mono- and di-hydrate of boron trifluoride. Ford P. T., Richards R. E.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3870—3874 (англ.)

Исследован магнитный резонанс ядер H^1 и F^{19} в твердых $BF_3 \cdot H_2O$ (**I**) и $BF_3 \cdot 2H_2O$ (**II**) и ядер F^{19} в $BF_3 \cdot 2D_2O$ (**III**) при 90° K. Протонные спектры образцов, полученных медленным охлаждением, представляют собой кривые с двумя максимумами, разделенными неглубокой впадиной; образцы, полученные быстрым охлаждением, дают кривую примерно такой же ширины, но без структуры. Это говорит о том, что в медленно охлажденных кристаллах **I** и **II** имеют структуры $BF_3 \cdot OH_2$ и $BF_3 \cdot (OH_2)_2$ соответственно (протоны образуют пары). В переохлажд. образцах часть молекул имеет ионную структуру $(BF_3 \cdot OH)^- H^+$ и $(BF_3 \cdot OH)^- H_3O^+$ соответственно (протоны не образуют пар). Форма резонансных линий F^{19} в **I**, **II** и **III** соответствует тетраэдрич. структуре комплекса. Л. Шекун

70938. Остаточный парамагнетизм и спектры ядерного магнитного резонанса комплексных соединений кобальта. Гриффит, Оргел (The residual paramagnetism and nuclear magnetic resonance spectra of cobaltic complexes. Griffith J. S., Orgel L. E.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 5, 601—606 (англ.)

Пользуясь приближением сильного поля, создаваемого ионами X, авторы вычисляют парамагнитную восприимчивость χ_T комплексов Co типа MX_6. Учитывается первый возбужденный уровень, дающий (во втором приближении) ненулевой вклад в χ_T иона. Найдено, что $\chi_T \approx 1/E$, где E — интервал энергии между основным и возбужденным состояниями. Для комплексов образованных ионами ряда $X = J^-$, Br^-, Cl^-, оксалаты, H_2O, NH_3, этилендиамин, NO_2^-, CN^-, интервал E постепенно возрастает; следовательно, вдоль ряда χ_T должна уменьшаться. Для комплексов $Co(NH_3)_6$ $E = 21\,000$ *см*$^{-1}$ и $\chi_T = 195 \cdot 10^{-6}$. Значения коэф. хим. экранирования ядер σ вычисляются авторами при тех же допущениях, что и χ_T; σ (в %) $= -4{,}94 \cdot 10^4 / E$. E равно 16 500, 21 000, 21 400, 32 200 *см*$^{-1}$ для оксалатных, аммиакатных, этилендиаминовых, цианидных комплексов, что дает для смещения относительно цианидов числа —1,43; —0,80; —0,77%, хорошо согласующиеся с измеренными на опыте. Частота резонанса на комплексах CoX_6 увеличивается на 0,015% при нагревании от 20 до 80° C (Proctor, Yu, Phys. Rev., 1951, 81, 20). Этот эффект можно приписать увеличению заселенности возбужденных магнитных уровней ионов и, вследствие этого, увеличению хим. экранирования ядер; но это изменение слишком мало, так как $E \approx 10^4$ *см*$^{-1}$. Более вероятно, что при нагревании возбуждаются колебания внутри комплекса, увеличивающие среднее расстояние M — X, из-за чего, E уменьшается. Чтобы объяснить наблюденное смещение, нужно допустить изменение E на 1% или $\sim$200 *см*$^{-1}$; в спектре некоторых переходных ионов в видимой области наблюдались смещения на 200—500 *см*$^{-1}$ при нагревании от 77 до 298° K. К. Валиев

70939. Спектры ядерного магнитного резонанса металлалкилов. Гиромагнитное отношение ядер Pb^{207}. Бейкер (NMR spectra of metal alkyls, magnetogyric ratio of Pb^{207}. Baker Edward B.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 960—962 (англ.)

Спектры протонного резонанса на $AlCl(C_2H_5)_2$, $Al(C_2H_5)_3$, $Pb(C_2H_5)_4$ анализируются с помощью ур-ния $e = 1{,}71 + 0{,}02315\ (\Delta_{CH_3} - \Delta_{CH_2})$ (РЖХим, 1956, 49889), связывающего электроотрицательность e группы, с которой соединена этильная группа, и разность значений хим. смещения протонов Δ групп CH_3 и CH_2 (в *гц*). Судя по спектру, $e(AlCl) = 1{,}2$, $e(Al) = 1{,}4$. Для $Pb(C_2H_5)_4$ $e = 1{,}71$ и $(\Delta_{CH_3} - \Delta_{CH_2}) = 0$; поэтому наблюдается только одна линия при условии, что спин ядра Pb равен нулю. 21,11% ядер Pb (изотоп 207) имеют спин $^1/_2$; в этом случае за счет магнитной связи протонов с ядром Pb^{207} наблюдаются отдельно линии CH_3 и CH_2. Путем одновременного наблюдения резонанса на протонах и ядрах Pb^{207} найдено отношение $\nu Pb^{207}/\nu H' = \gamma Pb^{207}/\gamma H' = 0{,}2092198 \pm 10$ (γ — гиромагнитное отношение ядер). К. Валиев

70940. Расщепление линий ядерного магнитного резонанса в очень слабых полях (35—15 *гс*). Ру, Бен (Nuclear magnetic resonance splittings in very weak fields (35—15 gauss). Roux Dominique P., Bene George J.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 968—969 (англ.)

Наблюден спектр протонного резонанса в $HPO(OH)_2$ в поле 35 и 15 *гс*. Интервал, разделяющий протонные линии, равен 0,163 в поле 15 *гс* и 0,164 в поле 35 *гс*. В $H_2PO(ONa)$ расщепление равно 0,121 *гс*. Для резонанса на ядрах фтора в $F_2PO(OH)$ в поле 37 *э* получено расщепление в 0,245 *гс*. Найденные расщепления совпадают с наблюдаемыми в сильных полях (РЖХим, 1953, 8092, 1954, 30245). К. Валиев

70941. Наблюдение с помощью ядерного магнитного резонанса химического смещения и спиновой связи ядер C^{13} в различных химических веществах. Холм (Observation of chemical shielding and spin coupling of C^{13} nuclei in various chemical compounds by nuclear magnetic resonance. Holm C. H.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 707—708 (англ.)

С помощью ядерного спектроскопа высокой разрешающей силы измерено хим. смещение (XC) резонансного поля для ядер C^{13}, входящих в естественном отношении (1,1%) в состав ряда в-в. XC определялось относительно линий C^{13} в бензоле. Ядра C^{13}, как правило, окружены ядрами, не имеющими ядерного момента, и поэтому из измерений XC можно сразу получить сведения об электронной плотности вблизи ядер C. Найдены XC для ядер C^{13} в *э* при внешнем поле 10 000 *э*: CH_2J_2 1,90; CH_3J 1,53; CH_3Br 1,26; CH_3NH_2 1,16; CH_2Br_2 1,11; $(CH_3S)_2$ 1,09; CH_3Cl 1,07; CH_3OH 0,81; CH_2Cl_2 0,76; CH_3NO_2 0,53; $CHCl_3$ 0,52; CCl_4 0,35; бензол 0,00; HCOOH —0,37; C≡N —0,49; *n*-алканы 1,27; 1,07; циклоалканы 1,05; 0,95; окись этилена 0,92; диоксан 0,55; R—S—C≡N 0,15; нитрилы 0,14; —0,02; ароматич. и олефиновые углеводороды 0,10; —0,10; CO—O—R —0,31; ROCOOR —0,36; $RCONR_2$ —0,45; RCOOH —0,52;

R—CO—R —0,79; карбонильный углерод —0,90. Константа спин-спиновой связи $C^{13}—H^{1}$ меняется от 140 до 170 *гц* в насыщ. и от 180 до 210 *гц* в ненасыщ. соединениях. Константа связи ядер $C^{13}—F^{19}$ в некоторых фторбензолах оказалась равной 600±20 *гц*. К. Валиев

70942. Протонный магнитный резонанс в ферроцене и дибензолхроме. Мулай, Рохов, Фишер (Proton magnetic resonance absorption in ferrocene and dibenzenechromium. Mulay L. N., Rochow E. G., Fischer E. O.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 3-4, 231—232 (англ.)

С целью изучения молекулярного движения в ферроцене и дибензолхроме изучен температурный ход ширины линии протонного резонанса в этих в-вах. В ферроцене ширина линии равна 4 *э* при т-рах 25, 0, —23°, 2,2 *э* при —79° и 4,2 *э* при —196°. Малая ширина линии указывает на наличие вращения циклопентадиеновых колец в ферроцене. Небольшое дополнительное сужение линии при —79° обязано, возможно, фазовому переходу 2-го рода. В дибензолхроме ширина линии равна 3,0 *э* при т-рах 25,0, —23°, 3,2 *э* при —79° и 12 *э* при —196°. Очевидно, при комнатной т-ре движение бензольных колец сужает линию; это движение при т-ре ниже —79° замораживается, что приводит к резкому уширению линии. К. Валиев

70943. Протонный магнитный резонанс в твердых *симм*-тетрахлор- и тетрабромэтанах. Такэда, Гутовский (Proton magnetic resonance of solid symtetrachloro and tetrabromoethane. Takeda M., Gutowsky H. S.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 577—579 (англ.)

Поворотная изомерия сказывается на форме линий магнитного резонанса, так как ширина и второй момент (ВМ) линии зависят от межъядерных расстояний. Сравнивая ВМ, полученные из опыта, с ВМ, рассчитанными для различных изомеров, можно определять структуру молекул. Авторы снимали кривые протонного резонанса твердых $CHBr_2CHBr_2$ (I) и $CHCl_2$-$CHCl_2$ (II) при т-ре жидкого азота. Из сравнения ВМ следует, что молекулы II в твердом состоянии находятся в повернутой форме; ширина линии остается неизменной вплоть до т-ры плавления. Состояние I зависит от способа получения. При обычном охлаждении получается повернутая форма, при медленной кристаллизации из переохлажд. жидкости — *транс*-форма; при нагревании *транс*-I при т-ре около —20° резонансная кривая расширяется в связи с частичным переходом I в повернутую форму. Л. Шекун

70944. Спектр протонного магнитного резонанса нафталина. Бернстейн, Шнейдер, Попл (Proton magnetic resonance spectrum of naphthalene. Bernstein H. J., Schneider W. G., Pople J. A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 957—958 (англ.)

Вместо наблюденных ранее на частоте 40 *Мгц* двух линий протонного резонанса нафталина, обязанных протонам в положениях 1 и 2 и разделенных на ~8 *гц* (РЖХим, 1957, 40335) за счет хим. смещения, теперь наблюдены 12 линий. Каждая линия расщепляется на 6 компонент из-за спин-спинового взаимодействия. Спектр описывается гамильтонианом с константой хим. смещения 13,2 *гц* и константой спин-спиновой связи — $J_{12} = 8,6$, $J_{13} = 1,4$; $J_{23} = 6,0$ *гц*. Спин-спиновая связь протонов различных колец отсутствует. Значение константы хим. смещения хорошо согласуется с вычисленным на основе модели круговых токов. К. Валиев

70945. Парамагнитный резонанс свободных радикалов на миллиметровых волнах. Рогген, Рогген, Горди (Paramagnetic resonance of free radicals at millimeter wave frequencies. Roggen Arend van, Roggen Lien van, Gordy Walter), Phys. Rev., 1957, 105, № 1, 50—55 (англ.)

На частотах 36 и 75 *кМгц* исследован парамагнитный резонанс трех свободных радикалов: дифенилпикрилгидразила (I), $(n-CH_3OC_6H_4)_2\dot{N}O$ (II), $(CH_3)_2C_2[\dot{N}(O)$-$C_6H_5]CH_2CCH_3N(O)C_6H_5$ (III), как в монокристаллах, так и в твердых и жидких р-рах. Показано, что в I и II кристаллич. поля имеют аксиальную симметрию, причем в I $g_{\parallel} = 2{,}0035$, $g_{\perp} = 2{,}0043$, в II $g_{\parallel} = 2{,}0095$, $g_{\perp} = 2{,}0035$; III имеет низкую симметрию с $g_x = 2{,}0042$, $g_y = 2{,}0064$, $g_z = 2{,}0083$. В разб. р-рах наблюдается сверхтонкая структура, состоящая в I из пяти линий и в II, III из трех; она обязана взаимодействию неспаренного электрона с ядрами N^{14}. В случае I неспаренный электрон взаимодействует с двумя ядрами N^{14}. Структура в II и III указывает, что неспаренный электрон локализуется главным образом на группе — N = O. Авторы полагают, что анизотропия в *g*-факторах обусловлена остаточной спин-орбитальной связью. В. Аввакумов

70946. Спектр электронного спинового резонанса катиона дибензолхрома. Фелтем, Сого, Калвин (Electron spin resonance spectrum of dibenzene chromium cation. Feltham Robert D., Sogo Power, Calvin Melvin), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1354—1355 (англ.)

В спектре парамагнитного резонанса водн. р-ра $[(C_6H_6)_2Cr]^+$ найдено 11 линий СТС с расстоянием 3,5 *гс*, $g = 1{,}98 \pm 0{,}01$. СТС отнесена за счет взаимодействия неспаренного электрона с 12 протонами бензольных колец (теория — 13 линий). Авторы объясняют наличие СТС тем, что π-орбиты колец в значительной мере объединены с *d*-орбитами Cr (с учетом некоторого искажения орбит связей С—Н). М. Дяткина

70947. Об интерпретации спектров электронного спинового резонанса в растворах углеводородов в серной кислоте. Уэйсман, Бур, Конради (On the interpretation of the electron spin resonance spectra of solutions of hydrocarbons in sulfuric acid. Weissman S. I., Boer E. de, Conradi Joseph J.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 963—964 (англ.)

В р-рах антрацена, перилена, тетрацена в конц. H_2SO_4 наблюдены спектры электронного парамагнитного резонанса со сверхтонкой структурой, очень сходные со спектрами соответствующих отрицательных ионов в тетрагидрофуране. Различен только интервал поля, в котором расположены линии спектров; в серной к-те: 31,5; 28,7; 29,0 *э*; в тетрагидрофуране: 26,1; 26,0; 24,7 *э* для антрацена, перилена, тетрацена соответственно. Удалось также наблюдать электронный резонанс в комплексах, получающихся при р-ции указанных углеводородов с $SbCl_5$ в CCl_4. Эти в-ва в кристаллич. состоянии дают узкую линию, а будучи растворимы в хлорокиси фосфора — такой же широкий спектр, как в H_2SO_4. Наблюденные спектры приписываются положительным однозарядным ионам углеводородов, образующимся в конц. H_2SO_4 и в комплексах с $SbCl_5$. Распределение плотности неспаренного электрона в отрицательном и положительном ионах должно быть одинаково, так как величины коэф. при АО в высшей занятой и низшей свободной МО для указанных углеводородов одинаковы. Поэтому спектры положительных и отрицательных ионов углеводородов сходны. К. Валиев

70948. Взаимодействие спинов и аномалии теплоемкости при температурах жидких гелия и водорода в ацетатном комплексе $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]Cl \cdot 8H_2O$. Вухер, Вассер (Couplage de spins et anomalies de chaleur spécifique aux températures de l'hélium et de l'hydrogène liquides pour l'acétate complexe $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]Cl \cdot 8H_2O$. Wucher J., Wasscher J. D.), Communs Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, № 296A, 1—6 (франц.)

См. РЖХим, 1955, 20604.

70949. Температурная зависимость диамагнитной восприимчивости. Элкок (The temperature variation of diamagnetic susceptibility. Elcock E. W.), Proc. Roy. Soc., 1954, **222**, № 1149, 239—253 (англ.)

Вычислено температурное изменение основного вклада орбитальных электронов в диамагнитную восприимчивость χ для различных форм поверхностей постоянной энергии вблизи поверхности Ферми в k-пространстве. Рассмотрены как квадратичные так и неквадратичные, относительно k, выражения для ε. Полученные теоретич. результаты применены для объяснения эксперим. результатов и особенно к объяснению сложных изменений восприимчивости с а) т-рой и б) конц-ией для сплавов Bi с низкими конц-иями добавок Pb и Te. Показано, что результаты исследования доставляют основу для корреляции свойств, зависящих от т-ры и конц-ии магнитных свойств последовательности низкоконцентрационных диамагнитных сплавов. Из резюме автора

70950. Расчет магнитной восприимчивости молекулы азота и нитрилов. Боде, Тийё, Ги (Calcul de la susceptibilité magnétique de la molécule d'azote et des nitriles. Baudet Jean, Tillieu Jacques, Guy Jean), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 13, 1756—1759 (франц.)

По изложенному ранее методу (РЖХим, 1956, 125, 28228, 67615, 67616)вычислены тензоры диамагнитной восприимчивости и парамагнитизм, не зависящий от т-ры для молекулы N_2, с использованием следующих волновых функций: связывающая σ_g; $\psi_1 = N_1 [(S_A + \alpha_1 p_{zA}) + (S_B + \alpha_1 p_{zB})]$, симм. разрыхляющая σ_g: $\psi_2 = N_2 [\delta \cdot (S_A + \alpha_2 p_{zA}) + \varepsilon (S_B + \alpha_2 p_{zB})]$, антисим. разрыхляющая σ_u $\psi_3 = N_3 [\varepsilon(S_A + \alpha_3 p_{zA}) - \delta (S_B + \alpha_3 p_{zB})]$, две вырожденные π_u орбиты: $\psi = N_4 [p_{\nu A} + p_{\nu B}]$ и две атомные $1s$ орбиты со слейтеровскими функциями атомов A и B. Расчет производился при трех разных наборах параметров α_1. α_2, α_3, δ и ε. 1-й набор соответствовал функциям Аббота и Болтона (РЖХим, 1956, 45991), 2-й — функциям Шерра (РЖХим, 1956, 38639) и 3-й — функциям простой дигональной гибридизации, используемым для ацетилена. Приведены результаты вычисления вкладов каждой орбиты в тензоры магнитной восприимчивости. Средняя диамагнитная восприимчивость N_2 равна —14,61, —13,79 и —11,60 (в 10^{-6}) при трех разных наборах параметров соответственно (опыт от —14,8 до —11,9). Вычислены тензоры восприимчивости связи в нитрилах в предположении дигональной гибридизации, найдена средняя восприимчивость ряда нитрилов (χ_{CH_3} считалось равной $-11{,}35 \cdot 10^{-6}$) (1-я цифра — результат авторов (в 10^{-6}), 2-я — значение χ по новой систематике Паскаля, 3-я — опыт): ацетонитрил 26,94; 27,75; 27,6 и 28, пропионитрил 38,29; 39,15; 38,5 и 38,8, бутиронитрил 49,64; 50,55; 49,3 и 50,4, изоамилтионитрил 72,34; 72,8; 73,4. Э. Бютнер

70951. Восприимчивости при высоких температурах. Даниэлян, Стивенс (High temperature susceptibilities. Danielian A., Stevens K. W. H.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 3, 326—328 (англ.)

Магнитная восприимчивость кристаллов, в которых между магнитными частицами существуют обменные взаимодействия вида $-2J(S_1 \cdot S_2)$ (J — обменная энергия, S — спин частиц), может быть представлена в виде ряда $\chi = Cz(1 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots)$, где $z = J/kT$. Авторы рассматривают свойства этого ряда на комплексной плоскости. На положительной вещественной оси ряд χ будет определять магнитные свойства кристалла в ферромагнитном, а на отрицательной оси — в антиферромагнитном состояниях. Сингулярности ряда на вещественной положительной и отрицательной осях будут определять ферромагнитную точку Кюри и т-ру Нееля соответственно. Обсуждается вопрос об определении этих констант. К. Валиев

70952. Электрические дипольные моменты флуоренил-9-пиридинилида и малонового эфира пиридинилида. Хартман, Госсель (Die elektrischen Dipolmomente von Fluorenyl-9-Pyridiniumylid und Malonesterpyridiniumylid. Hartmann Hermann, Gossel Hartmut), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 3, 337—340 (нем.)

Измерены в бензоле при 20° диэлектрич. проницаемости ε и вычислены дипольные моменты (μ в D) флуоренил-9-пиридинилида (I) 4,13 и малонового эфира пиридинилида (II) 4,50. Для определения $\mu_{(выч.)}$ II авторы использовали величину $\mu = 1{,}8\ D$ для карбэтоксигруппы и значение угла между двумя связями $C—COOC_2H_5$ 120°. При этом парц. момент пиридинилидной группы $C_5H_5N^+ — C^-$ равен 3,2 D. Авторы предполагают, что для I $\mu = 4{,}13\ D$ соответствует групповому моменту пиридинилида, так как μ флуоренилового остатка близок к нулю. С. Барденштейн

70953. Дипольные моменты и диэлектрическая поляризация в растворах. Гаррис, Браш (Dipole moments and dielectric polarization in solutions. Harris Frank E., Brush Stephen G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1280—1287 (англ.)

Теория диэлектрич. поляризации на основе статистич. механики распространена на смеси и применена к разб. р-рам полярных в-в в неполярных р-рителях. Показано, что простая модель, где полярная молекула представлена в виде гомогенно-поляризованного эллипсоида в непрерывной среде с учетом индуцированной поляризации полярной молекулы и р-рителя, согласуется с эксперим. данными. Получено ур-ние, где ориентационная поляризация полярного в-ва отличается от вычисленной по ур-нию Дебая коэфф. $[3/(\varepsilon + 2)][3\varepsilon(2\varepsilon + 1)]$, где ε — диэлектрич. поляризация р-рителя. Дипольный момент μ полярной молекулы в обычных неполярных р-рителях, вычисленной по полученному ур-нию, на 5—12% выше $\mu_{газ}$, найденного по ур-нию Дебая. А. Золотаревский

70954. Водородная связь тиольной группы. Менеффи, Олфорд, Скотт (Hydrogen bonding of the thiol group. Menefee Andrew, Alford Dorman, Scott C. B.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 370—371 (англ.)

В ИК-спектрах о,о′-диметил- и о,о′-диэтилдитиофосфорной к-т при растворении в CCl_4 наблюдается уменьшение интенсивности диффузной полосы 2440 $см^{-1}$, относящейся к вал. кол. связи SH, и появление резкой полосы 2580 $см^{-1}$, интенсивность которой растет с разбавлением. По мнению авторов, эти изменения вызваны существованием межмолекулярной водородной связи SH...S. В. Быховский

70955. Водородная связь и частота валентного колебания карбонильной группы. Луцкий А. Е., Бидная Д. С., Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 2, 160—164

Для выяснения влияния водородной связи и различных р-рителей на частоту группы C=O измерены спектры комб. расс. ацетофенона и его *о*-, *м*-, *п*-окси- и метоксизамещенных как в чистом состоянии, так и в полярных, неполярных и гидроксилсодержащих р-рителях. Показано, что понижение значения ν(C=O) при введении в молекулу типа C_6H_5COR группы OH на 13—44 $см^{-1}$ связано с сопряжением групп и образованием меж- или внутримолекулярной водородной связи. Небольшой рост ν(C=O) в CCl_4 вызван ослаблением дипольной ориентации групп C=O. Значительное изменение ν(C=O) в других р-рителях (ацетон, фенол и др.) связано с образованием различного типа

ХИМ

комплексов за счет водородных связей с участием молекул р-рителя. Ю. Егоров

70956. **Определение энергий ассоциации с помощью изучения электронных спектров поглощения в смешанных растворителях. Беллон** (Détermination des énergies d'association par l'étude des spectres électroniques d'absorption dans les solvants mixtes. Bellon Louis), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 5, 592—594 (франц.)

С помощью предложенного ранее (Hildebrand, Benesi, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2704) метода определены энергии водородных связей ΔE между молекулами бензойной к-ты, *п*- и *о*-хлорфенилов, *п*-крезола, гидрохинона и резорцина, с одной стороны, и диоксана, изопропилоксида, изопропанола и циклогексанола,— с другой. С этой целью исследовались электронные спектры р-ров 1-й группы указанных соединений в смешанных р-рителях (соединение 2-й группы + циклогексан) и определялось отношение мол. долей молекул 1-й группы, ассоциированных и не ассоциированных с молекулами 2-й группы. Из этого соотношения вычислялось ΔE, которое для исследованных пар соединений колеблется в пределах 1,65—2,66 *ккал/моль*. О. Птицын

70957. **Молекулярное взаимодействие хлористого водорода с π-орбитами донорных молекул. I. Алкены и алкины. II. Бензол и метилбензолы. Кук, Люпьен, Шнейдер,** (Molecular interaction of hydrogen chloride with π-orbital donor molecules. I. Alkenes and alcynes. II. Benzene and methylbenzenes. Cook D., Lupien Y., Schneider W. G.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 7, 957—963; 964—968 (англ.)

I. Исследована способность некоторых непредельных углеводородов образовывать мол. комплексы с HCl (I). Методом термич. анализа определены состав и т-ры плавления в °С (в скобках) образующихся комплексов. I дает комплексы состава 1 : 1 и 2 : 1 с этиленом (—165; —159), пропиленом (—172; —173), *цис*-бутеном-2 (—160; —145); *транс*-бутеном-2 (—143; —139), бутадиеном (II) (—135; —145), состава 1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1 с пропином (—117; —128; —145), бутином-2 (—98; —120; —119), гексином-3 (—145; —139; —142); состава 1 : 1 с ацетиленом (III) (—137) и химически реагирует с 2-метилбутеном-2 даже при низких т-рах. Насыщ. углеводороды не дают комплексов с I. Авторы предполагают, что донорными свойствами обладают π-электроны ненасыщ. углеводородов, при этом каждая π-орбита взаимодействует с 2 молекулами I. Исключение составляют **II** и **III**, которые не дают комплексов 4 : 1 с **I**; **II**, по-видимому, из-за значительной делокализации π-орбит, **III** — из-за высокого ионизационного потенциала.

II. Исследованы бинарные системы **I** с ароматическими углеводородами. Полученные результаты показали, что I дает бесцветные комплексы (т-ры плавления в °С в скобках; звездочками помечены неконгруэнтные точки плавления с бензолом (**IV**) (—110 *), *о*-ксилолом (**V**) (—64), *м*-ксилолом (**VI**) (—78), *п*-ксилолом (—93 *), мезитиленом (**VII**) (—66), толуолом (**VIII**) (—112) состава 1 : 1 и с **VIII** (—91) состава 1 : 2. *Транс*-стильбен и антрацен дают с I окрашенные комплексы, по-видимому, состава 1 : 1, но определить их т-ры плавления на используемой аппаратуре не удалось. Авторы рассматривают существование таких комплексов, как результат донорно-акцепторного взаимодействия **I** с π-орбитами доноров-углеводородов. Из общего вида диаграмм плавкости следует, что комплекс **I** с **VII** более прочен, чем с **III** и **VI**, а последние более прочны, чем **I** с **II** и **VIII**. Следовательно, углеводороды можно расположить по донорным свойствам в ряд: **VII** > **VI** > **VIII** > **II**, что согласуется с рядом растворимости **I** в этих углеводородах (Brown H. C., Brady J. D., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3570). С циклогексаном и циклопропаном I комплексов не дает. В. Казакова

70958 К. **Электронные спектры поглощения органических соединений. Гиллем А., Штерн Е.** Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1957, 387 стр., илл., 15 р. 30 к.

См. также: Структура молекул: по рентген. данным 70971, 70975, 70979—70984. Энергия связей 71443. Реакцион. способность 71444, 71452—71460. Межмол. взаимодействие и водородная связь 71023, 71466, 71467

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

70959. **Работы в области рентгенографии в Чехословакии. Пинскер З. Г.,** Вестн. АН СССР, 1957, № 5, 77—79

70960. **Метод «матриц сжатия» для применения соотношений Сэйра к расшифровке кристаллических структур. Ванд, Пепинский** (The constraint matrix method for application of sayre relationships to the solution of cristal structures. Vand V., Pepinsky R.), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 3, 202—224 (англ.)

Кратко рассмотрены видоизменения метода Сэйра по определению знаков структурных амплитуд (Seyre D., Acta cristallogr., 1952, **5**, 60), предложенные Кокраном и Дугласом (РЖХим, 1956, 70948) для решения структур умеренной сложности (до 40 одинаковых атомов). Авторы вводят понятие «матриц сжатия», что упрощает решение структуры. В результате отпадает необходимость использовать электронные машины для структур умеренной сложности и в принципе оказывается возможным решать задачу для сложных структур. Метод не требует приведения структурных амплитуд к абс. шкале. Подробно рассмотрена процедура решения структуры предложенным методом и проиллюстрирован метод решения «вручную» структуры салициловой к-ты, которая фигурировала в работе Кокрана и Дугласа. Т. Тархова

70961. **Использование разностного паттерсоновского метода в структурном анализе кристаллов. Кхубчандани, Падманабхан** (Use of Difference-Patterson method in crystal structure analysis. Khubchandani P. G., Padmanabhan V. M.), Current Sci., 1957, **26**, № 3, 78—79 (англ.)

На примере 4 пар изоморфных кристаллов с известными структурами: дихлоргидрата и дибромгидрата гексаметилендиамина, ацетатов Cu и Cr, ацетатов Mg и Ni, хлорида и бромида кариофилленового спирта — изучена применимость предложенного ранее разностного паттерсоновского метода (Buerger M. J., Acb. Proc. Nat. Sci., 1942, **28**, 281; РЖХим, 1957, 3532) к двумерным проекциям. Авторы считают, что если число замещающих атомов (ЗА) > 4 на элементарную ячейку, на проекции разрешаются лишь те пики, которые соответствуют векторам, связывающим ЗА; если же число ЗА ⩽ 4, метод, вероятно, может с успехом применяться. П. Зоркий

70962. **Метод суперпозиций в нецентросимметричных $|F|^2$-рядах. Липском** (Vector convergence in the noncentrosymmetric $|F|^2$ series. Lipscomb William N.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 713—714 (англ.)

При расшифровке структуры предлагается использовать построение нецентросимметричных функций $P_s(uvw) = \Sigma\,|F_{hkl}|^2 \sin 2\pi(hu + kv + lw)$, использующих

эффект аномального рассеяния (РЖХим, 1956, 49952), в совокупности с методом суперпозиций. Метод проиллюстрирован на примере ф. гр. $P2_12_12_1$ и $P2_1$.

Т. Тархова

70963. **Аналитическое представление атомных рассеивающих факторов. Ванд, Эйленд, Пепинский** (Analytical representation of atomic. scattering factors. Vand V., Eiland P. E., Pepinsky R.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 303—306 (англ.)

Атомные рассеивающие факторы представлены аналитически с помощью комбинаций гауссовых функций $f(x) = \Sigma_j A_j \exp[-a_j x^2]$, где $x = \sin\vartheta$ и A_j и a_j — константы. Для диапазона x/λ (λ — длина волны), получаемых на излучении Cu-K_α, двучлен $A\exp[-ax^2] + B\exp[-bx^2]$ позволил получить значение $f(x)$ с погрешностью $< 1\%$ от $f(0)$. При этом эмпирически определяются 3 константы, так как $A + B = N$, где N — число электронов в атоме или ионе. Для излучения Mo-K_α удовлетворительное согласие с ранее полученными результатами (James R. W., Brindley G. W., Philos. Mag., 1931, **12**, № 7, 81) получено при $f(x) = A\exp[-ax^2] + B\exp[-bx^2] + C$ и $A + B + C = N$. Приведены таблицы A, B, a, b для всех элементов. Авторы считают предложенный способ аналитич. представления атомных рассеивающих факторов проще ранее описанных.

А. Кацнельсон

70964. **Теоретическое и экспериментальное изучение температурного фактора и экстинкции в цинковой обманке. Отье** (Étude théorique et experimentale du facteur de temperature et de l'extinction dans la blende. Authier Andre), Acta Crystallogr., 1956, **9**, № 5, 411—416 (франц.; рез. англ.)

Для вычисления температурного фактора было предпринято изучение динамич. рассеяния решеткой цинковой обманки по Борну (Born M., Rep. Progr. Phys., 1942—1943, **9**, 294) с учетом взаимодействия только между первыми и между вторыми соседями. Из упругих констант и частоты спектра Рамана вычислены атомные константы. Вековое ур-ние решено для направлений [100], [111] и [110]. Использованы 2 гипотезы, в пределах которых вычислено 2 возможных распределения частот. Они приводят к значениям уд. теплоемкости, совпадающим с эксперим., но дают разные значения температурного фактора, что позволяет сделать выбор между двумя гипотезами. Для сопоставления найденных величин температурного фактора с экспериментальными измерены абс. интенсивности рефлексов с ионизационной камерой на нескольких порошках с определенным размером частиц. Использовалась трубка с Mo-антикатодом и монохроматором из изогнутого кварца. Точность измерения интенсивностей 8—10%. Для тонких порошков вторичную экстинкцию можно было не учитывать. Поправка на первичную экстинкцию была меньше ошибок опыта. Найдено, что кристалл цинковой обманки имеет мозаичное строение и что максим. размер кристаллитов равен 0,45 μ.

Л. Татаринова

70965. **Замечание к методу наименьших квадратов. Уточнение структуры $KAsF_6$. Айберс** (A note on the least-squares method: the refinement of the structure of $KAsF_6$. Ibers James A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 11, 967—969 (англ.)

В связи с тем, что определение структуры $KAsF_6$ (РЖХим, 1956, 38763) было основано на порошковых данных, которые не позволяют различать ф. гр. $R\overline{3}$ и $R\overline{3}m$, проведено уточнение структуры методом наименьших квадратов и показано преимущество этого метода. Вместо обычного выражения $\Sigma_{hkl} w(hkl)(|F_o| - |F_c|)^2$, подлежащего минимализации, автор использует модифицированное выражение $\Sigma_j w_j (\dot{I}_j^{1/2} - G_j)^2$, где $G_j = (\Sigma_i p_{ij} F_{ij}^2)^{1/2}$; $\dot{I}_j$ — наблюденная интенсивность, исправленная на угловые факторы и поглощение; F_{ij} — вычисленный структурный фактор. Приводятся уточненные параметры структуры.

Т. Тархова

70966. **О нормировке кривой интенсивности в методе радиального распределения. Вайнштейн Б. К.,** Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 4, 640—643

Обычный прием нормировки кривой интенсивности рентгеновских лучей при расчете функции радиального распределения путем совмещения при больших углах рассеяния эксперим. кривой интенсивности и кривой $\Sigma_{i=1}^n f_i^2(s)$, где $f_i(s)$ — атомный фактор рассеяния, страдает рядом существенных недостатков, могущих приводить к ошибкам в нормировке. Рассматривается прием нормировки с использованием всей кривой $I(s)$ в целом на основе применения соотношения $\int_0^\infty I_n(s) s^2 ds = \Sigma_{i=1}^n \int_0^\infty f_i^2(s) s^2 ds$ при расчете без учета некогерентного рассеяния и теплового движения атомов, а также распространение этого метода на те случаи, когда пренебречь ими нежелательно. Обсуждается ряд вопросов, связанных с построением кривой радиального распределения с использованием нормированной по данному методу кривой интенсивности для анализа структур, состоящих из атомов как одного, так и нескольких видов. Дается критерий правильности решения структурной задачи при сопоставлении по методу последовательных приближений вычисленных и эксперим. значений интенсивности. Наилучшей модели соответствует минимум выражения $\int (I_{n\,(\text{эксп.})} - I_{n\,(\text{выч.})}) s^2 ds$.

Т. Середа

70967. **Новые методы исключения влияния щели при рентгенографических съемках под малыми углами. Герольд** (Neue Methoden zur Eliminierung des Spalteinflusses von röntgenographischen Kleinwinkelaufnahmen. Gerold Volkmar), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 287—290 (нем.)

Выведено соотношение, связывающее истинное распределение интенсивности рассеяния под малыми углами $\dot{I}(r)$ по измеренной интенсивности экваториальной линии $\overline{I}(x)$ в случае использования при съемке узкой щели вместо круглого отверстия: $\dot{I}(r) = (-1/\pi)\int_r^\infty (\overline{I}'(x)/x) \cdot (x/\sqrt{(x^2 - r^2)})\,dx$. Описан простой прибор для быстрого и точного графич. пересчета по указанной ф-ле. Показано использование прибора в случае щели ограниченной длины для падающего или отраженного пучка.

Т. Тархова

70968. **О частично неупорядоченных структурах. Каули** (On order-disorder structures. Cowley J. M.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 2, 141 (англ.)

Возражения по поводу крит. замечаний Дорнбергер-Шифф (РЖХим, 1957, 43780) о методе, с помощью которого автором было найдено (РЖХим, 1955, 20667) распределение слоев в одномерно неупорядоченной структуре борной к-ты. Показано, что, несмотря на одно ошибочное исходное предположение, примененный способ нахождения функции распределения относительной частоты «векторов наложения», фактически привел к правильным результатам.

Б. Пинес

70969. **Период идентичности решетки чистого металлического ванадия и влияние кислорода на изменение периода. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф.,** Физ. металлов и металловедение, 1957, **4**, № 1, 112—114

Рентгенографически (метод порошка, λCu-K_α) изучались образцы металлич. V, полученного различными способами (восстановление P_2O_5 с помощью Ca, алю-

XUM

мотермия). Для чистого V авторы считают наиболее вероятным значение a 3,024 ± 0,001А. Приведены данные, показывающие увеличение параметра a с увеличением содержания O в решетке, что, по мнению авторов, может быть использовано для точного определения содержания O в V. П. Зоркий

70970. Структурная зависимость между γ- и ε-фазами в системе медь — олово. Кнёдлер (Der strukturelle Zusammenhang zwischen γ- und ε-Phase im System Kupfer — Zinn. Knödler H.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 1, 86—87 (нем.)

При резком охлаждении упорядоченной γ-фазы в системе Cu — Sn (РжХим, 1957, 53736) при 700°, она превращается в упорядоченную решетку ε-фазы с плотнейшей гексагон. упаковкой. Параметры решетки в ромбич. системе: $a_1 = {}^1/_4 \sqrt{3}a_1$(гекс.) = 4,772, $a_2 = {}^1/_2 a_1$(гекс.) = 5,514, $a_3 = a_3$(гекс.) = 4,335А. При этом превращении плоскости [111], [$\bar{1}\bar{1}$1] и [1$\bar{1}$0] γ-фазы переходят в плоскости [100], [010] и [001] ε-фазы соответственно. Угол между [111] γ и [$\bar{1}\bar{1}$1] γ, равный 109,5°, увеличивается до 120°. Е. Шугам

70971. Кристаллическая структура $PdSe_2$ и PdS_2. Грёнволль, Рёст (The crystal structure of $PdSe_2$ and PdS_2. Grønvold Fredrik, Røst Erling), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 329—331 (англ.)

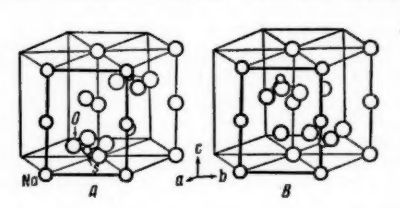
Кристаллическая структура $PdSe_2$ (I) и PdS_2 (II) определена по порошкограммам (λFe, диам. камеры 11,48 *см*, интенсивность отражений определена фотометрированием). Параметры ромбич. решетки: **I** a 5,741, b 5,866, c 7,691 А; **II** 5,460, 5,541, 7,531 А, $Z = 4$, ф. гр. *Pbca*. Методом проб установлены координаты атомов: Pb в 4 (a) 0,0,0; Se(S) в 8 (c), **I** x 0,112, y 0,117, z 0,407; **II** 0,107, 0,112, 0,425. В I атом Pd окружен 4 атомами Se в конфигурации, близкой к квадрату, на расстоянии Pd — Se 2,44 А; два других атома Se дополняют эту координацию до октаэдра с расстоянием Pd — Se 3,25, Se — Se 2,36 А. Межатомные расстоянии в II: Pd — 4S 2, 30, Pd — 2S 3,28, S — S 2,13 А. Структура может рассматриваться как деформированная структура типа пирита с такими слабыми связями между атомами в направлении c, что образуется слоистая решетка. Последнее объясняет образование кристаллов пластинчатого габитуса. Г. Сидоренко

70972. Некоторые результаты исследования структуры металлических фаз. II. Шуберт, Бреймер, Буркхардт, Гюнцель, Хауфлер, Лукас, Феттер, Вегст, Вилькенс (Einige strukturelle Ergebnisse an metallischen Phasen II. Schubert K., Breimer H., Burkhardt W., Günzel E., Haufler R., Lukas H. L., Vetter H., Wegst J., Wilkens M.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 7, 229—230 (нем.)

Определены параметры решетки и структурный тип следующих соединений (в скобках структурный тип): RhAl (CsCl), RhIn (CsCl), $Pd_{85}Sn_{15}$—$Pd_{75}Sn_{25}$, т-ра 900° (AuCu), Cu_9As, т-ра < 400° (Mg), Cu_3Ge ($TiCu_3$), Au_3In ($TiCu_3$); Ni_3Nb ($TiCu_3$), $Au_{77,5}Cd_{17,5}In_5$ ($TiNi_3$, последовательность слоев ABAC), $Au_{72,5}Cd_{21,5}In_6$ (ABABAC), $Au_{75}Cd_{10}In_{15}$ — $Au_{72,5}Cd_{22,5}In_5$ (ABCBCACAB), $Au_{75}Cd_{3,5}In_{21,5}$ (ABABACAC), все соединения системы Au — Cd — In существуют при т-рах < 400°; $Au_{52,0}Cd_{48,0}$ — —$Au_{47,5}Cd_{52,5}$, т-ра < 60° (CsCl, ромбоэдрически деформированная); $Cu_{78,5}Sb_{21,5}$ (сверхструктура к типу Mg); $AuZn_3$ при комнатной т-ре, новый тип, ф. гр. *Pm3n*, $Au_{(1)}$ в 2(a), $Au_{(2)}$ в 6 (c), Zn в 24 (κ) с y $0,16_{5\pm5}$, z $0,30_{0\pm5}$, a 7,90 kX; $Cu_{72,4}As_{12,8}Sb_{14,8}$ при 350°, тот же тип, Pd_9Se_8 (куб. примитивная ячейка), PdSe (PdS); $PdSe_2$, деформированная структура пирита, *Pbca*, Pd в 4 (a), Se в 8 (c) с x 0,39, y 0,38, z 0,41, $Rh_2Sn(Co_2Si)$, Pd_2Al (Co_2Si), Pd_2Ga (Co_2Si), Pd_2In (Co_2Si), Pd_2Sn (Co_2Si). Часть I см, РЖХим, 1957, 10928. П. Крипякевич

70973. О кристаллической структуре безводного сульфита натрия. Тан Ю-ци, Гуй Линь-линь (論無水亞硫酸鈉的晶體結構. 唐有祺, 桂琳琳), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 6, 572—577 (кит.; рез. англ.)

На основании ранее опубликованных рентгенографич. данных (Zachariasen W. H., Buckley H. E., Phys. Rev., 1931, **37**, 1295) изучена структура кристаллов Na_2SO_3. По мнению авторов, структура может быть



описана с помощью статистич. решетки с симметрией *C6/m*, образующейся вследствие наложения ячеек *A* и *B*. Исходя из пространственных соображений и измерений плотности, авторы считают, что кристаллы имеют мозаичное строение и содержат блоки ячеек *A* и *B*, имеющие в длину ~ 10^3—10^4 А. П. Зоркий

70974. Физические свойства и кристаллическая структура 1,1,1,2-тетрахлор-2-метилпропана. Коидэ, Ода, Нитта (Physical properties and crystal structure of 1,1,1,2-tetrachloro-2-methylpropane. Koide Tsutomu, Oda Tsutomu, Nitta Isamu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 6, 738—740 (англ.)

Проведено рентгенографич. изучение 1,1,1,2-тетрахлор-2-метилпропана методами Лауэ и колебания. Параметры куб. решетки: a 7,4 А, ϱ(изм.) 1,52, $Z = 2$, ф. гр. $\dot{I}$ 4,3 m, $\dot{I}$ 43 или $\dot{I}$ $m3m$. Молекулы занимают позиции с симметрией $\bar{4}3$ m, 43 или $m3m$, в то время как максим. симметрия молекулы $Cl_3CC(CH_3)_2Cl$ — m. Для объяснения повышенной симметрии молекулы в кристалле авторы предполагают, что при симметрии, напр., $\bar{4}3$ m молекулы должны быть статистически ориентированы центральными C—C-связями параллельно четырем телесным диагоналям, при этом молекула вращается вокруг оси C—O. Для случаев $\dot{I}$ 43 и $\dot{I}m3m$ добавляется еще антипараллельный ориентация оси C—C вдоль четырех пространственных диагоналей. Недостаточное число эксперим. данных не позволяет сделать выбор из предложенных моделей структуры. Неупорядоченность структуры обусловливает мягкость, пластичность и высокую т-ру плавления кристалла. При дифференциальном термич. анализе обнаружены тепловые эффекты при —62,2° (при охлаждении образца от комнатной т-ры) и —39,7° (при нагревании от т-ры твердого CO_2). Эффект при —62,2° объяснен превращением типа порядок — беспорядок. Отмечено сходство найденной структуры с высокотемпературными модификациями C_2Cl_6 и $C_2(CH_3)_6$. В. Пахомов

70975. Структура высокотемпературного хлората калия. Рамачандран, Лонаппан (The structure of high-temperature potassium chlorate. Ramachandran G. N., Lonappan M. A.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 281—287 (англ.)

Установлено, что монокл. низкотемпературная (I) форма $KClO_3$ превращается при 250° в ромбич. высокотемпературную (II) модификацию. Исследование структуры II проведено методом порошка (при нагревании монокристаллы растрескиваются) в высокотем-

пературной камере «Уникам» при т-рах 30, 100, 150, 200, 250, 280, 300 и 325°. При 280° *a* 4,74, *b* 5,64, *c* 13,80 А (*a* и *b* формы I близки к *a* и *b* для II, $c_{II} = 2c_I \cdot \sin\beta$, $Z = 4$, ф. гр. *Pcmn*. Каждый атом K окружен 9 атомами O при среднем расстоянии K — O 3,00 А. Конфигурация окружения II та же, что и в I. II можно рассматривать как I, сдвойникованную по плоскости *c* с периодом повторяемости $^1/_2c$; при охлаждении период увеличивается и индивиды двойника становятся моноклинными. По дебаеграммам с образцов при 280 и 325° определен коэф. термич. расширения (α) для II (10^{-5} град$^{-1}$): α_a 11,1 ± 2,3, α_b −3,1 ± 2,7, α_c 23,3 ± ± 2,5. Анизотропия термич. расширения хорошо согласуется со структурой. Г. Сидоренко

70976. Гидрокуприт дискредитирован. Сунцер (Hydrocuprite discredited. Switzer George), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 1-2, 115 (англ.)

Музейные образцы гидрокуприта из Корнуэлла (Пенсильвания) и Самервилля (Нью-Джерси), по внешнему виду идентичные оригиналам Гента (Genth F. A., Prel. Rep. Mineral. Penn., 2 Geol. Surv. Penn. Rept. of Progress, B, 1875, 46), на основе рентгенографич. и оптич. изучения определены как куприт. Е. К.

70977. Некоторые данные о резерфордите. Кларк, Крист (Some observations on rutherfordine. Clark Joan R., Christ C. L.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 11-12, 844—850 (англ.)

Изучены оптич. свойства сравнительно крупных ромбич. кристаллов UO_2CO_3. Кристаллы двуосные, положительные, со слабым плеохроизмом и сильным двупреломлением; n_p 1,715, n_m 1,730, n_g 1,795, $2V$ (выч.) 53°. Ориентация оптич. индикатриссы: $n_p \parallel b$, $n_m \parallel C$, $n_g \parallel a$. Неожиданно большое для слоистой структуры (РЖХим, 1956, 188) различие n_m и n_g объяснено оптич. анизотропией связей U — O в слое. Приведены данные порошкограмм (λ Cu-K_α), из которых найдены параметры решетки: ромбич., *a* 4,84, *b* 9,20, *c* 4,29 А, ф. гр. *Pmmn*. П. З.

70978. Структура хризотила. V. Диффузные рефлексы и текстура волокна. Уиттакер (The structure of chrysotile. V. Diffuse reflexions and fibre texture. Whittaker E. J. W.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 3, 149—156 (англ.)

В развитие предыдущих работ (часть IV, РЖХим, 1957, 50532) на основе представлений о цилиндрич. структуре хризотила рассчитана кривая интенсивности ряда диффузных отражений. Учет распределения величин диаметров фибрилл хризотила позволил улучшить сходство формы эксперим. и вычисленной кривой интенсивности. Наилучшее совпадение получается при наиболее вероятных значениях внутреннего диам. ~110 А и наружного 260 А. Наиболее вероятное число слоев в стенке трубчатой фибриллы равно 10. Особенности формы кривой интенсивности линии 011 могут быть объяснены или предположением о спирально-цилиндрич., геликоидальном, строении фибрилл хризотила или предположением о том, что наряду с обычной кольцевой цилиндрич. решеткой в фибриллах присутствуют связанные слои в виде цилиндрич. дуг. Второе предположение согласуется с величиной плотности для хризотил-асбеста (РЖХим, 1957, 47165) если предположить, что полости фибрилл заполнены упомянутыми выше цилиндрич. дугами. Д. Хейкер

70979. Кристаллические структуры галогенидов дифенилйодония. Хоцянова Т. Л., Кристаллография, 1957, 2, № 1, 51—58

Дан анализ ранее определенных структур (РЖХим, 1957, 47171). $(C_6H_5)_2J—Cl$ и $(C_6H_5)_2J—J$ обладают характерной для трехвалентного йода Т-образной конфигурацией. Вследствие пространственных затруднений эта конфигурация несколько искажена, напр. для $(C_6H_5)_2J—Cl$: ∠C_1—J—C_1' 9,8°, ∠C_1—J—Cl 87°, ∠C_1'J—Cl 174°. Длины связей C—C 1,40 А и C—J 2,08 А. Расстояние J—Cl 3,08 А значительно больше длины ковалентной связи J—Cl (2,32—2,35 А). Атомы C_1, J, C_1' и Cl расположены практически в одной плоскости, но бензольные ядра из-за сильных пространственных затруднений выведены из нее поворотом вокруг связи C—J. У центров симметрии $^1/_4$, $^1/_4$, 0 молекулы ассоциируются в пары. При этом межмолекулярные расстояния J ——— Cl и J ——— J оказываются сильно сокращенными (3,20 А для J ——— Cl и 3,34 А для J ——— J). Резюме автора

70980. Кристаллические структуры дипиридиндихлорида меди и фиолетовой формы дипиридиндихлорида кобальта. Дьюниц (The crystal structures of copper dipyridine dichloride and the violet form of cobalt dipyridine dichloride. Dunitz J. D.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 4, 307—313 (англ.)

Параметры монокл. решетки кристаллов $CuPy_2Cl_2$ (I) (Py — пиридин): *a* 17,00, *b* 8,59, *c* 3,87 А, β 91°52′, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1/n$. На проекции ϱ (001) разрешились все атомы. Параметры монокл. решетки α-$CoPy_2Cl_2$ (II): *a* 34,42, *b* 17,38, *c* 3,66 А, γ 90°, $Z = 8$, ф. гр. соответствующей примитивной ячейки *P2/b*. Хотя II не изоструктурен I, проекции ϱ (001) этих кристаллов полностью идентичны и структуры имеют общие черты. Обе структуры состоят из полимерных цепей, параллельных оси *c*, в которых атом металла окружен 4 атомами Cl и 2 атомами N. В структуре I имеются плоские квадраты $CuCl_2N_2$ с расстояниями Cu — Cl 2,28 и Cu — N 2,02 А, связанные в цепи 2 атомами Cl, более удаленными от атома Cu (3,05 А). В структуре II около атома Co образуется октаэдр из 4 эквивалентных связей Co — Cl (2,49 А) и 2 связей Co — N (2,14 А). В обоих случаях угол между связями атома металла близок к 90°. Межатомные расстояния в пиридиновом кольце для I (в скобках для II): N — $C_{(1)}$ 1,39 (1,31), $C_{(1)}$—$C_{(2)}$ 1,35 (1,40), $C_{(2)}$ — $C_{(3)}$ 1,45 (1,39), $C_{(3)}$ — $C_{(4)}$ 1,35 (1,35), $C_{(4)}$ — $C_{(5)}$ 1,40 (1,44), $C_{(5)}$ — N 1,32 (1,30) А. Е. Шугам

70981. Растворы пентатионатов бария с ацетоном и тетрагидрофураном. Фосс, Хьомсланн (Solvates of barium pentathionates with acetone and tetrahydrofuran. Foss Olav, Tjomsland Olav), Acta chem. scand., 1956, 10, № 3, 424—428 (англ.)

Рентгенографически исследованы сольваты $BaS(S_2O_3)_2 \cdot H_2O \cdot (CH_3)_2CO$, $BaS(S_2O_3)_2 \cdot H_2O \cdot (CH_2)_4O$ и аналогичные производные Se. Определены параметры решетки пяти сольватов (в том числе $BaTe(S_2O_3)_2 \cdot H_2O \cdot (CH_2)_4O$). Кристаллы изоморфны. Наличие двух нецентросимметричных молекул в элементарной ячейке кристалла указывает, что ионы Ba, молекулы H_2O и $(CH_3)_2CO$ (или $(CH_2)_4O$) расположены на зеркальной плоскости симметрии. Основу структуры составляют слои, сходные со слоями в соответствующих дигидратах (РЖХим, 1955, 20654, 42458; 1957, 10951, 53759). Г. Гольдер

70982. Кристаллическая структура $(C_6H_5)_4AsFeCl_4$. Заслоу, Рандл (The crystal structure of tetraphenylarsonium tetrachloroferrate (III). $(C_6H_5)_4AsFeCl_4$. Zaslow B., Rundle R. E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 4, 490—494 (англ.)

Рентгенографически (методы Вейссенберга и прецессионный, λCu и λMo) исследована структура тетрагон. кристаллов $(C_6H_5)_4AsFeCl_4$ (I). Параметры решетки: *a* 13,16, *c* 7,15 А, ϱ (флот.) 1,55, $Z = 2$, ф. гр. $I\bar{4}$. Использовался метод проекций электронной плотности, производилось уточнение по методу Буса. В отличие от $(C_6H_5)_4AsFeJ_4$ (Mooney R. C. L., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2995) I дает структуру, где ион $(C_6H_5)_4As^+$

ХИМ

не имеет зеркальной плоскости симметрии, так как фенильные группы повернуты на 28° вокруг связи As—C. Ион $FeCl_4^-$ представляет собой тетраэдр, сплющенный по оси *z;* расстояние Fe — Cl 2,19 A, углы Cl — Fe — Cl 114,5° и 107,0°. На основании расчетов по методу МО и малой величины связи Fe — Cl авторы считают, что 3*d*-электроны Fe участвуют в образовании этой связи. П. Зоркий

70983. Кристаллическая структура моногидрата хлоргидрата гистидина. Донохью, Лавайн, Роллетт (The crystal structure of histidine hydrochloride monohydrate. Donohue Jerry, Lavine L. R., Rollett John S.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 8, 655—662 (англ.)

Параметры решетки $C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$: *a* 15,36, *b* 8,92, *c* 6,88 A, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Положение атома Cl определено синтезами Паттерсона и Харкера и использовано для построения модели молекулы по методу сходимости векторов. Уточнение структуры проведено методом наименьших квадратов с применением новой счетной машины Datatron (РЖХим, 1957, 53726). Атомы $O_{(1)}$, $O_{(2)}$, $C_{(1)}$, $C_{(3)}$ и $N_{(1)}$ расположены примерно в одной плоскости, остальные атомы также образуют плоскую группу. Расстояние $C_{(2)} — N_{(1)}$ увеличено по сравнению с обычным расстоянием 1,47, но такое увеличение встречается и в других аминокислотах. Опытные межатомные расстояния согласуются с вычисленными по ф-ле: $r_x = r_1 - (r_1 - r_2)3x/(2x + 1)$ с учетом весов различных резонансных структур, где *x* — степень двоесвязности. Наличие у имидазолового кольца плоскости симметрии, перпендикулярной связи C—C, уменьшает число резонансных форм до трех. В кристалле $C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ образуется трехмерная сетка H-связей: каждый атом N кольца образует 2 связи с группами COOH различных молекул с расстояниями 2,64 и 2,83A. Молекулы H_2O также участвуют в H-связях с NH_2-группой, атомом O группы COOH и ионами Cl. Е. Шугам

70984. Кристаллическая структура дигидрата глицил-L-триптофана. Пастернак (The crystal structure of glycyl-L-tryptophan dihydrate. Pasternak R. A.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 4, 341—349 (англ.)

Рентгенографически (метод Вейссенберга, λ Cu-K_α) исследованы кристаллы дигидрата глицил-L-триптофана, кристаллизующегося в виде моноклинных пластинок с параметрами: *a* 5,86, *b* 8,26, *c* 14,86 A, β 96,2°, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1$. Модель структуры определена методом векторной конвергенции, а атомные параметры уточнялись трехмерным синтезом Фурье с применением электронной машины. Индольная группа молекулы — плоская. В бензольном и пиррольном кольцах все длины связей и валентные углы имеют обычное значение, кроме связи $C_{(5)} — N_{(1)}$, которая необычно мала. Плоскость индольного кольца образует угол в 73° с плоскостью пептидной группы и угол в 30° с плоскостью COO-группы. Плоскости пептидной и COO-групп с общим атомом $C_{(10)}$ образуют угол 88°. Молекулы в пространстве расположены так, что образуют слои, содержащие только полярные и неполярные группы. В структуре осуществляется каркас водородных связей, в которых участвуют молекулы H_2O. Пептидный атом N образует водородную связь с атомом $O_{(1)}$ соседней молекулы (расстояние O...N 2,89 A), причем, вероятно, атом H, образующий эту связь, лежит в плоскости пептидной группы. В молекуле установлено наличие группы NH_3^+. Атом $N_{(3)}$ образует 3 водородные связи, направленные по тетраэдру (4-я связь $N_{(3)} — C_{(13)}$): с атомом $O_{(2)}$ соседней молекулы (N...O 2,86 A) и с атомами O молекул H_2O (N...O 2,68 и 2,75 A). В. Пахомов

70985. Электронографическое изучение полированных слоев золота. I. Курияма, Кора, Такаги (Electron diffraction study on polish layers of gold. I. Kuriyama Masao, Kohra Kazutake, Takagi Satio), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 2, 151—156 (англ.)

Электронографически (съемка на прохождение) изучалось Au в процессе полирования. Средний размер зерен (СРЗ) и средняя деформация определялись по ранее описанному методу (Hall W. H., Poc. Phys. Soc., 1949, A62, 741). СРЗ определялся также с помощью электронного микроскопа. Результаты, полученные разными методами, близки по величине. Установлено, что размер зерен при полировании быстро уменьшается. П. Зоркий

70986. Электронографическое исследование на отражение порошковых образцов селадонита. Звягин Б. Б., Шахова Р. А., Кристаллография, 1957, 2, № 1, 181—183

При исследовании на отражение осадков селадонита на полированной поверхности нержавеющей стали, помимо картины от прямой текстуры с осью *c**, содержащей, в частности, базальные отражения 00*l*, были получены рефлексы *hk*0, относящиеся к картине текстуры с осью *b**, но преимущественно от кристаллов, лежащих на ребре *a*, перпендикулярно электронному пучку. В соответствии с этим в лентовидных кристаллах селадонита направление удлинения совпадает с осью *a*, поперечное — с осью *b*. Б. Звягин

70987. Электронно-микроскопические исследования шлифов берилла. Байер, Пенсе (Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Beryll-Anschliffen. Baier Ernst, Pense Jürgen), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 5, 110 (нем.)

Проведено электронно-микроскопич. исследование травленых шлифов берилла ($Al_2Be_3Si_6O_{18}$). Путем применения спец. методики авторам удалось получить электронные микрофотографии, на которых можно различить входные отверстия скелетных пор диам. $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ *см*, пронизывающих кристаллы берилла в направлении [0001]. В. Фролов

70988. Электронно-микроскопические снимки различных препаратов PbO_2. Гримм (Elektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener PbO_2-Präparate. Grimm Richard), J. prakt. Chem., 1957, 4, № 4, 177—178 (нем.)

Электронно-микроскопическим методом показана высокая дисперсность осадка PbO_2, полученного при гидролизе тетраацетата Pb, а также укрупнение частиц этого препарата и изменение их формы при старении. В. Фролов

70989. **Примесные локальные колебания решетки в двухатомной цепочке. Бьёрк** (Impurity-induced localized modes of lattice vibration in a diatomic chain. Bjork Robert L.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 2, 456—459 (англ.)

70990. **Ближний порядок в частично упорядоченном сплаве Cu_3Au. Паскин, Уэйсс** (Short-range order in partially ordered Cu_3Au. Paskin A., Weiss R. J.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 1, 140 (англ.)

70991. **Диффузия и электрическое поведение цинка в кремнии. Фуллер, Морин** (Diffusion and electrical behavior of zinc in silicon. Fuller C. S., Morin F. J.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 2, 379—384 (англ.)

Изучена диффузия Zn из газовой фазы в монокристалле Si. При 1000—1300° коэф. диффузии (D) равен 10^{-6}—10^{-7} *см²/сек;* ясно выраженной зависимости D от т-ры не обнаружено. Результаты измерений эффекта Холла и электропроводности в зависимости от т-ры для кристаллов Si, содержащих Zn, приводят авторов к выводу, что Zn образует акцепторные уровни, лежащие на 0,31 *эв* выше валентной зоны. При введении в качестве дополнительных присадок B, Ga, Al, As их энергетич. уровни смещаются в присутствии Zn. А. Подмарьков

70992. **Основные исследования по действию облучения на твердые тела. Спапен** (Fundamenteel onderzoek inzake bestraling van vaste stoffen. Spaepen J.), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 22, 277—285 (голл.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 45 назв. А. Ш.

70993. **Аномалии состояния твердых тел при исследованиях в области инфракрасной спектроскопии. Бейкер** (Solid state anomalies in infrared spectroscopy. Baker Alvin W.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 450—458 (англ.)

Обсуждаются преимущества и недостатки различных методов приготовления препаратов органич. в-в для исследований в области ИК-спектроскопии. А. Ш.

70994. **Спектры поглощения и испускания кремния и германия в области мягких рентгеновских лучей. Томбулян, Бидо** (Absorption and emission spectra of silicon and germanium in the soft X-ray region. Tomboulian D. H., Bedo D. E.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 3, 590—597 (англ.)

70995. **Об эллиптическом конусе внутренней рефракции для квазипоперечных волн в тетрагональных кристаллах. Масгрейв** (On an elliptic cone of internal refraction for quasi-transverse waves in tetragonal crystals. Musgrave M. J. P.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 316—318 (англ.)

70996. **Теплопроводность и электропроводность вольфрама. Экспериментальные результаты на монокристаллах, сравнение с теорией. Нобел** (Thermal and electrical conductivities of tungsten. Experimental results on single crystals compared with theory. Nobel J. de), Physica, 1957, **23**, № 4, 349—358 (англ.)

Результаты исследования электропроводности (σ) и теплопроводности (λ) 4 монокристаллов W сопоставлены с теоретич. выводами. Из зависимости между σ и λ при постоянной т-ре и различной напряженности поля определена решеточная проводимость. Нанесенные на график значения wT (w — термич. сопротивление) в зависимости от T^3 для 4 кристаллов ложатся на прямую линию с отклонениями при низких т-рах. Рассмотрена зависимость параметра Видемана — Франца — Лоренца и электрич. сопротивления от т-ры и напряженности магнитного поля. Даны кривые Колера для электрич. и термич. сопротивлений.

Резюме автора

70997. **Термическая и электрическая проводимость Rh, Ir и Pt. Уайт, Вудс** (Thermal and electrical conductivity of rhodium, iridium, and platinum. White G. K., Woods S. B.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 3, 248—257 (англ.)

70998. **Электрические и оптические свойства AlSb. Влияние лития. Ковер, Кийе** (Propriétés électriques et optiques de l'antimoniure d'aluminium, action du lithium. Kover François, Quilliet Andrée), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 13, 1739—1741 (франц.)

Из расплава смеси Al и Sb высокой чистоты в атмосфере Ar выращены образцы AlSb p-типа с уд. сопротивлением $\rho \sim 1$ *ом см* и постоянной Холла $R \sim 10$ *см³/к* при 20°. Добавление к расплаву до 1% Sb или Be не изменяет типа проводимости. Образцы n-типа с $\rho \leqslant 10^{-2}$ *ом см* получены добавлением Te. Добавление к расплаву типичного донора Li в кол-ве до 0,11% не изменяет типа проводимости. Наоборот, AlSb ведет себя так, как если бы кол-во примеси в нем уменьшилось: примесная фотопроводимость падает, ρ и R увеличиваются. Образование из расплава образцов только p-типа приписано тому, что из стехиометрич. расплава AlSb выделяется нестехиометрич. твердая фаза состава $AlSb_{1-\delta}$, где Sb-вакансии являются акцепторами. Влияние Li объяснено локализацией ионов Li^+ в Sb-вакансиях ($\square$), предварительно захвативших электрон, по схеме: $[e^+e^-] + \square \rightleftarrows \square^- + e^+$; $Li \rightleftarrows Li^+ + e^-$; $\square^- + Li^+ \rightleftarrows [Li^+\square^-]$; $e^+ + e^- \rightleftarrows [e^+e^-]$. Суммарное ур-ние: $\square + Li \rightleftarrows [Li^+\square^-]$. А. Хейнман

70999. **Диэлектрические постоянные биполярных твердых тел. О'Дуайер** (Dielectric constant of dipolar solids. O'Dwyer J. J.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 4, 878—879 (англ.)

71000. **Сверхпроводимость микроскопических оловянных нитей. Лутс** (Superconductivity of microscopic tin filaments. Lutes Olin S.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 5, 1451—1458 (англ.)

71001. **Изучение работы выхода кристаллов германия, очищенных ионной бомбардировкой. Диллон, Фарнсуэрт** (Work-function studies of germanium crystals cleaned by ion bombardment. Dillon J. A., Jr., Farnsworth H. E.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 2, 174—184 (англ.)

Исследовано влияние ионной бомбардировки на работу выхода φ, эффект поля и фотоэффект в монокристалле Ge. Обнаружено, что φ поверхностей, очищ. ионной бомбардировкой, почти не зависит от конц-ии примесей в образце и для всех кристаллографич. плоскостей равны $\sim 4{,}8$ *эв*. Адсорбция O_2 при $\sim 10^{-7}$ *мм* рт. ст. повышает φ на $\sim 0{,}20$ *эв*. Адсорбция H_2 и N_2 при 10^{-3} *мм* рт. ст. понижает, а адсорбция CO — повышает φ. Изменения φ при освещении и при воздействии сильных электрич. полей показывают, что влияние этих факторов распространяется на сравнительно толстые поверхностные слои, которые могут быть удалены нагреванием в вакууме или ионной бомбардировкой. Порог фотоэффекта находится несколько выше уровня Ферми для поверхностей, очищ. ионной бомбардировкой, и становится ниже уровня Ферми после адсорбции O_2. Е. Георгиевская

71002. **Ферриты марганца с малыми потерями. Блэкман** (Low loss magnesium manganese ferrites. Blackman L. C. F.), J. Electronics, 1957, **2**, № 5, 451—456 (англ.)

Описано приготовление ферритов Mn с малыми потерями в Q-полосе в микроволновой области. А. Ш.

71003. **Магнитные свойства ферритов. Линч** (The magnetic properties of ferrites. Lynch A. C.), Sci. Progr., 1957, **45**, № 178, 210—226 (англ.)

Обзор. Библ. 6 назв.

71004. **Магнитная восприимчивость хлорида железа вдоль главных осей кристалла. Бизетт, Терье, Цзай** (Susceptibilités magnétiques principales du

XUM

chlorure ferreux. Bizette Henri, Terier Claude, Tsaï Belling), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 13 895—898 (франц.)

Известно из измерений теплоемкости и восприимчивости порошкообразного $FeCl_2$, что последний является антиферромагнетиком с $T_\lambda = 23°$ K. Нейтронографич. исследования показали, что спины ионов Fe расположены вдоль тригональной оси. Изучена зависимость магнитной восприимчивости от величины магнитного поля для монокристалла $FeCl_2$ в интервале т-р от 2 до $\sim 200°$ K. Показано, что $\chi_\perp$ — восприимчивость в поле, перпендикулярном тригональной оси,— не зависит от поля в изученном интервале т-р и почти не зависит от т-ры ниже $T_\lambda = 23°$ K. $\chi_\parallel$ — Восприимчивость в поле, параллельном тригональной оси,— изменяется с полем при т-рах $< 75°$ K. При $H < 12\,000$ *э* кривые $\chi_\parallel(T)$ имеют максимумы при $T_\lambda = 23°$ K. При бóльших полях максимум $\chi_\parallel(T)$ смещается в область более низких т-р. Приведены кривые $\chi_\parallel(H)$ и $I(H)$. $I(H)$ вплоть до $H = 24000$ *э* не достигает насыщения. На основании анализа магнитной структуры делается заключение о том, что сильная зависимость $\chi_\parallel$ от поля связана с переориентацией магнитных моментов в слоях, перпендикулярных тригональной оси. Н. Крейнес

71005. Магнитные свойства MnAs и MnBi. Маньюэл (The magnetic properties of MnAs and MnBi. Manuel A. J.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 6, 691—692 (англ.)

Ферромагнитные при комнатной т-ре соединения MnAs и MnBi испытывают соответственно при 45 и при 360° магнитное превращение и переходят в состояние, обладающее некоторыми свойствами антиферромагнетиков. В точках превращений наблюдается изменение постоянных решеток, а для MnAs — также и аномалия теплоемкости λ-типа. Однако ряд проведенных исследований не обнаружил тех структурных изменений, которые должны сопровождать переход от ферромагнитного к антиферромагнитному порядку. На основе анализа известных данных о структуре решетки Mn в этих соединениях автор приходит к выводу, что MnAs и MnBi выше и ниже т-ры перехода являются ферромагнетиками. Но ниже т-р перехода ферромагнитный порядок является трехмерным, в то время как при более высоких т-рах взаимодействие между базисными плоскостями нарушается, так что ферромагнитный порядок остается двумерным, а магнитные моменты различных плоскостей ориентированы беспорядочно. Такая магнитная структура может объяснить наблюдаемые, близкие к антиферромагнитным, свойства соединений. А. Кикоин

71006. Парамагнетизм некоторых ферритов редкоземельных элементов. Барбье, Алеонар (Paramagnétisme de quelques ferrites de terres rares. Barbier Jean-Claude, Aléonard Roland), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 1, 83—85 (франц.)

До $\sim 1450°$ K измерена температурная зависимость мол. парамагнитной восприимчивости χ_M ферритов типа $Fe_2O_3 \cdot M_2O_3$, где M — La, Pr, Nd, Sm, Gd. При высоких т-рах χ_M следует закону Кюри — Вейсса с константами C_M и θ_p, равными соответственно 11,6, —2020° K (M — La), 19,4, —1700° K (M — Pr), 20,5, —1550° K (M — Nd), 35,5 —4500° K (M — Sm), 24,4, —330° K (M — Gd). Ш. Коган

71007. Электронный парамагнитный резонанс в естественных бериллах. Зарипов М. М., Шамонин Ю. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 11, 1224—1225

На частоте 9655 *Мгц* и комнатной т-ре на монокристаллах естественных бериллов исследован спектр парамагнитного резонанса, который, как выяснили авторы, возникает из-за наличия примесей парамагнитных ионов Fe^{3+} в $Al_2Be_3(SiO_3)_6$. Примесные ионы изоморфно замещают ионы Al^{3+} в узлах кристаллич. решетки. Поэтому ближайшим окружением иона Fe^{3+} является октаэдр из атомов кислорода, но электрич. поле имеет тригон. симметрию из-за того, что ион Fe^{3+} смещен от центра октаэдра вдоль оси 3-го порядка. Когда магнитное поле направлено вдоль оптич. оси кристалла, наблюдаются 5 линий. Спектр интерпретирован с помощью спинового гамильтониана с константами $a = 152$ *э*, $D = 178$ *э*, $F = 8$ *э* (a — константа куб. поля, D и F — тригон. поля кристалла). Из этих данных определены интервалы энергии между тремя крамерсовскими дублетами, на которые расщепляется основной терм ^6S иона Fe^{3+} в поле кристалла; найдены значения 0,058 и 0,050 $см^{-1}$. К. Валиев

71008. Электрические квадрупольные взаимодействия дейтронов и движение молекул в $Li_2SO_4 \cdot D_2O$. Кетудат, Паунд (Electric quadrupole interactions of deuterons and molecular motion in $Li_2SO_4 \cdot D_2O$. Ketudat S., Pound R. V.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 708—709 (англ.)

Благодаря наличию у дейтрона квадрупольного момента опыты по ядерному магнитному резонансу на дейтронах, входящих в состав кристаллов с тяжелой водой, позволяют точнее определить структуру кристаллов. Наблюденные авторами на кристаллах $Li_2SO_4 \cdot D_2O$ спектры дейтронов подтверждают полученные ранее из протонного резонанса результаты о структуре кристаллов и дают возможность получить некоторые дополнительные сведения. Направление, вдоль которого тензор градиента напряженности электрич. поля имеет максим. компоненту, перпендикулярно к плоскости молекулы D_2O, а миним. компоненту тензор имеет для направления вдоль биссектрисы угла D—O—D. Константы имеют следующие значения: $e^2qQ = 123 \pm 3$ *кгц*, $\eta = 0{,}80 \pm 0{,}02$. Эти числа одинаковы для обоих дейтронов, входящих в состав одной молекулы воды. Авторы полагают, что это обусловлено переворачиванием молекулы между двумя эквивалентными положениями вокруг биссектрисы угла D—O—D, которое происходит с частотой, превышающей частоту квадрупольного взаимодействия. При —125° квадрупольное расщепление линий характеризуется константами: $e^2qQ = 237 \pm 10$ *кгц*, $\eta = 0{,}14 \pm 0{,}04$. При этой т-ре компонента тензора градиента напряженности электрич. поля максимальна для направлений вдоль связей O—D. Это показывает, что при низких т-рах переворачивание молекул вокруг биссектрисы угла D—O—D не имеет места. К. Валиев

71009. Циклотронный резонанс в InSb на инфракрасных частотах при комнатной температуре. Берстейн, Пайкус, Джебби (Cyclotron resonance at infrared frequencies in InSb at room temperature. Burstein E., Picus G. S., Gebbie H. A.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 3, 825—826 (англ.)

Резонансное поглощение можно обнаружить, когда выполнено условие $\tau > 1/\omega_c$, где τ — время жизни частицы на уровнях, между которыми наблюдаются переходы, ω_c — резонансная частота. В циклотронном резонансе поглощение обусловлено электронами, τ для которых равно времени между соударениями с атомами в узлах кристаллич. решетки. В InSb при комнатной т-ре $\tau = 5 \cdot 10^{-13}$ сек., поэтому обнаружить поглощение можно только при длине волны $\lambda < 100\,\mu$. Авторы изучали поглощение неполяризованного излучения в интервале длин волн 25—42 μ при значениях внешнего поля до 60 000 *э*. Поглощение резонансного характера обнаружено как при пропускании излучения через образец (пластинка толщиной 0,02 *мм*, внешнее поле параллельно поверхности пластинки), так и при

отражении (пластинка толщиной 1 *мм*, внешнее поле перпендикулярно к поверхности пластинки). Из положения минимума на кривой относительного поглощения найдена эффективная масса электрона $m^* = 0{,}015\ m$. Кривые поглощения имеют заметное уширение со стороны сильных полей, причиной которого может быть, по мнению авторов, несферичность поверхности энергии электронов $E(k)$. К. Валиев

71010. Кристаллооптические свойства некоторых сульфамидов и их дилитуровых производных. Шелл, Уитт, По (Optical crystallographic properties of some sulfonamides and their dilituratеs. Shell John W., Witt N. F., Poe C. F.), Mikrochim. acta, 1957, № 2, 145—149 (англ.; рез. франц.)

Иммерсионным методом в желтом свете измерены показатели преломления и плотности (флотационным методом) кристаллов следующих соединений: элкозин, дигидрат дилитурата элкозина, гантризин, дилитурат гантризина, сульфацетамид, дилитурат сульфацетамида, сульфаталидин (фталилсульфатиазол). По значениям показателей преломления, усредненным по ф-ле $\bar{n} = \sqrt[3]{n_g \cdot n_m \cdot n_p}$, вычислены мол. рефракции и сравнены с расчитаными по атомным инкрементам. Кроме того, определены углы между осями, знак кристалла, ориентация осей, сингония и габитус кристаллов. С. Бацанов

71011. Кристаллизация в аморфных пленках сурьмы. I. Тамагусуку, Мацумото, Киносита. II. Тамагусуку, Мацумото (Crystallization in amorphous antimony films. I. Tamagusuku Susumu, Matsumoto Yoshiaki, Kinoshita Tetsuro. II. Tamagusuku Susumu, Matsumoto Yoshiaki), Bull. Kyushu Inst. Technol. Math., Natur. Sci., 1956, № 2, 63—65, 67—69 (англ.)

I. С помощью электронного микроскопа установлено, что пленки Sb толщиной <100 A сохраняют аморфное состояние при довольно высоких т-рах и под длительным действием пучка электронов. В более толстых пленках происходит частичная или полная кристаллизация.

II. Изучалась скорость роста кристаллов в пленках Sb при различных т-рах и толщинах пленки. Результаты показывают формальную аналогию изученного процесса с процессом кристаллизации деформированных металлов. П. Зоркий

71012. Изучение бентонитов. II. Морфология частиц монтмориллонита и кристаллическая форма свободного кремнезема в некоторых бентонитах. Стубичан, Лисенко, Вришер (Studies of bentonites. II. The morphology of montmorillonite particles and the crystal form of free silica in some bentonites. Stubičan V., Lisenko N., Wrischer M.), Croat. chem. acta, 1956, 28, № 4, 239—248 (англ.; рез. сербохорв.)

Изучены 8 образцов бентонита (I) югославских месторождений. Проведен хим. и рентгенофазовый анализ I, седиментационный анализ суспензий I. Изучена вязкость суспензий и электронномикроскопич. методом определена форма и размер частиц I. Показано, что I, в которых SiO_2 содержится в форме кварца, образуют суспензии, обладающие значительной структурной вязкостью и тиксотропностью. Частицы монтмориллонита в этих I представляют собой крупные пластинки с большим диам. 500—700 *мμ* и меньшим 300—500 *мμ* и толщиной ⩽2 *мμ*. I, содержащие SiO_2 в форме кристобалита, имеют частицы размером ⩽ 200 *мμ* и дают суспензии с меньшей структурной вязкостью и тиксотропностью. По-видимому, условия, благоприятствующие образованию кварца при формировании минерала, способствуют одновременно и росту крупных анизометрич. кристаллов монтмориллонита. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 56877. И. Слоним

71013. Переслоение в глинистых минералах. Гонсалес-Бонорино (La interestratificación en los minerales de arcilla. Gonsáles Bonorino Félix), Cienc. e invest., 1956, 12, № 9, 419—424 (исп.)

В процессе исследования продуктов гидротермального изменения железняков Фронт Рейнджа (Колорадо) были встречены глины, расположенные в определенных участках зоны преобразования металоносных глин, характеризующиеся упорядоченным чередованием в их структурах силикатных слоев разного типа. В большинстве случаев это были образования монтмориллонит-иллит, реже — монтмориллонит-хлорит. В отличие от многократно описанных ранее в литературе беспорядочных переслоений, указанные глины дают целочисленную серию базальных отражений от базального межплоскостного расстояния $d_{(001)}$, являющегося суммой базальных межплоскостных расстояний, характерных для каждого из переслаивающих слоев. Так, упорядоченное переслоение иллита ($d = 10$) и Н-монтмориллонита ($d = 13{,}1$) дало $d_{(001)} = 23{,}1$, $d_{(002)} = 11{,}55$, $d_{(005)} = 4{,}70$ A. При насыщении этой глины глицерином (для монтмориллонита $d = 16{,}8$) получается серия от $d_{(001)} = 26{,}8 : d_{(002)} = 13{,}4$, $d_{(002)} = 6{,}7$, $d_{(005)} = 5{,}37$ A. Кроме того, в рассматриваемых глинах еще более распространены беспорядочные переслоения, представляющие собой сочетания 15% монтмориллонита и 85% иллита, характеризующиеся обычной для таких образований нецелочисленной серией базальных отражений. Термич. кривые не позволяют различать упорядоченные переслоения друг от друга и от механич. смесей. Переслоения обоих типов характеризуются оптич. константами, промежуточными по сравнению с теми, которые характерны для каждого из слоев. Автор предполагает, что бейделлит также представляет собой переслоение монтмориллонит-иллит. Б. Звягин

71014. Симметрия кристаллов и адсорбция красителей у растущих кристаллов. Часть I. Нитрат аммония IV. Уэтстон (Crystal symmetry, and the adsorption of dyes by growing crystals. Part 1. Ammonium nitrate IV. Whetstone John), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4841—4847 (англ.)

На основе представлений, высказанных автором ранее для объяснения модифицирующего действия красителей (К) на габитус растущих кристаллов (РЖХим, 1956, 77471; 1957, 50606), определяются адсорбирующие плоскости кристаллов NH_4NO_3 IV для кислотного маджента, амаранта, анилинового голубого с различной степенью сульфирования и других родственных им К. Разобраны ионные структуры плоскостей с низкими индексами в сопоставлении их со структурой молекул указанных К и с данными плеохроизма в окрашенных кристаллах нитрата. Показано каким образом плеохроичные включения К разной структуры связаны с плоскостями адсорбции и с симметрией кристаллов нитрата аммония IV, а также с наблюдаемыми изменениями их габитуса. Отмечается возможность одновременного ограничения скоростей нормального роста на плоскостях двух различных кристаллографич. форм вследствие адсорбции на плоскостях третьей формы. Адсорбирующие плоскости являются при этом торцевыми поверхностями слоев роста плоскостей двух других форм и конечный габитус кристалла зависит от скоростей роста во всех трех направлениях. При кристаллизации в присутствии трипан-красного адсорбция осуществляется, по мнению автора, одновременно на плоскостях двух кристаллографич. форм. Е. Славнова

ХИМ

71015 К. Физические свойства кристаллов. Их представление с помощью тензоров и матриц. Н а й (Physical properties of crystals: their perpesentation by tensors and matrices. N y e J o h n F r e d e r i c k. Oxford, Clarendon Press, 1957, XV, 322 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

71016 Д. Исследования по кристаллохимии металлических соединений с высокими координационными числами. К р и п я к е в и ч П. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Львовск. ун-т, Львов, 1957

71017 Д. Влияние высокого давления на спектры излучения некоторых кристаллофосфоров. К и р с Я. Я. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Тартуск. ун-т, Тарту, 1957

71018 Д. Спектроскопические исследования в области длинноволнового края основного поглощения кристаллов. К а п л я н с к и й А. А. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ленингр. физ.-техн. ин-т, Л., 1957.

См. также: Рентгеногр. исслед. 71101, 71102, 71104, 71107, 71331, 71417. Магнитный резонанс 70937, 70938, 70942—70945, 71848. Магнитные св-ва 70951, 71063. Спектры и др. оптич. св-ва 70885, 70906. Структура шпинелей и корунда 72236

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

71019. Энергия основного состояния газа «жестких сфер». Д а й с о н (Ground-state energy of a hard-sphere gas. D y s o n F. J.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 1, 20—26 (англ.)

Рассматривается газ $N \geqslant 2$ нерелятивистских тождественных бозонов массы m, заключенный в куб. объем V. Бозоны взаимодействуют как жесткие сферы радиуса a. Обозначения E — энергия основного состояния, $\rho = N / V$, $\rho_1 = (N-1) / V$, $\psi (\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_N)$ — волновая функция основного состояния газа, равная нулю на границах объема и по каждой координате периодически продолженная за границы объма, $R_i = R_i (\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_N)$ — расстояние точки $\mathbf{r}_i$ от ближайшей из всех $\mathbf{r}_i$, измеряемое в случае необходимости через границу до точки в ближайшем периоде, $P(u) = \int |\psi|^2 \delta [R_i^3 - u] \, d\tau_1 \ldots d\tau_N$, $\int \rho(u) \, du = 1$. Доказаны теоремы: 1) $E > {}^1/_{10} \sqrt{2} \pi h^2 N \rho a / m$, 2) $E > (3h^2 Na / 2m)$ макс$_u P(u)$, 3) $E < [2\pi h^2 N \rho_1 a / m] (\{1 + 2(a/b)\} / \{1 - (a/b)\}^2]$, $a < b$, где длина b не зависит от a и определяется условием ${}^4/_3 \pi b^3 \rho_1 = 1$. А. Алмазов

71020. Проблема многих тел в квантовой механике и квантовой статистике. Л и, Я н (Many-body problem in quantum mechanics and quantum statistical mechanics. L e e T. D., Y a n g C. N.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 3, 1119—1120 (англ.)

Сообщается об усовершенствовании метода «парных столкновений» (International Conference on Theoretical Phys. Seattle, 1956) применительно к случаю низких т-р. Коэф. разложения по степеням фугативности (аналогии групповых интервалов) представляются в виде рядов по степеням a/λ, где a — определяется размерными параметрами столкновения, а λ — тепловая длина волны. Приводятся разложения для давления в бозе- и ферми-газах, выражения для давления и плотности в точке превращения бозе-газа, а также выражения для энергии основного состояния ферми-, бозе- и больцмановских газов. Л. Г.

71021. Температурная зависимость вероятностей колебательно-трансляционных переходов в многоатомных газах. А р н о л д, М а к - К а у б р и, У б б е л о д е (Temperature dependence of transition probabilities vibration-translation in polyatomic gases. A r n o l d J. W., M c C o u b r e y J. C., U b b e l o h d e A. R.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 6, 738—747 (англ.)

Экспериментально определенные времена релаксации τ для переноса колебательной энергии молекул в энергию поступательного движения использованы для расчета вероятностей P_{10} переходов из 1-го возбужденного колебательного состояния в нормальное при столкновении. Если считать молекулу газа гармонич. осциллятором, то время релаксации определяется ф-лой $1/\tau = k_{10} - k_{01}$, где k_{10} относится к переходу $1 \to 0$, а k_{01} — к обратному переходу; $k_{01}/k_{10} = \exp(-h\nu/kT)$ (Richards, Rev. Mod. Phys., 1939, **11**, 36). Так как $P_{10} = k_{10}/Z$, где Z — число столкновений в единицу времени, то $P_{10} = A \exp(-\xi/kT)$. Как показывает анализ эксперим. материала (табулированы A и ξ 24 чистых в-в и смесей), такая температурная зависимость P_{10} действительно наблюдается; при этом малая величина P_{10} по сравнению с 1 является в большей степени следствием малости A, чем больших значений ξ. В общем случае наблюдаемое τ является статистич. средним по ансамблю молекул, в котором происходят различные переходы и который приближается к равновесному состоянию. С целью учета переходов между различными колебательными состояниями вводится величина $\tau_1 = C_1\tau/(C_1 + C_2 + \ldots)$, где C_1 — часть теплоемкости, связанная с возбуждением 1-го нормального колебания и т. д. Формально определяется $1/\tau_1 = k^1_{10} - k^1_{01}$ и $P^1_{10} = k^1_{10}/Z$. Показано, что P^1_{10} незначительно отличаются от P_{10}; P^1_{10} может быть интерпретирована в рамках теории столкновений; если потенциал отталкивания принять в виде $v = v_0 \times \exp(-ar)$, то вычисленные по вязкости значения a существенно отличаются от найденных предлагаемым методом. Обсуждаются возможные причины этого расхождения. В. Анзигитов

71022. Ферми-газ в ограниченном объеме. Часть 1. Идеальный газ. Х а р т м а н, И л ь з е (Das eingeschränkte Fermigas. 1. Teil. Das ideale Gas. H a r t m a n n H e r m a n n, I l s e W i l t r a u t). Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **11**, № 5-6, 337—341 (нем.)

Рассматривается газ ферми-частиц массы m, заключенный в объем $a^2 D = FD$, ограниченный двумя плоскостями, находящимися на расстоянии $D/2$ от плоскости $x - y$ прямоугольной декартовой системы координат, и двумя парами других плоскостей, перпендикулярных первым и отстоящих друг от друга на расстоянии a. Показано, что уровни энергии частиц такого газа выражаются ф-лой $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon^*$, где $\varepsilon_0 = h^2 / 8mD^2$ и $\varepsilon^* = p^{*2} / 2m$ (p^* — проекция вектора импульса на плоскость $p_x - p_y$ пространства импульсов). Таким образом, поверхности равной энергии в рассматриваемом случае, образуют цилиндры, ось которых совпадает с p_z. Плотность электронов в интервале энергий: $dn = (mF / 2h^2) \, d\varepsilon^*$. При $T = 0$ максим. импульс P^* и поверхностная плотность частиц $\rho^* = N / F$ связаны соотношением $P^* = 2h\rho^{*1/2}$, так что полная энергия $E = N(\varepsilon_0 + h^2\rho^* / m)$, а в случае электронного газа $E_1 = N(\varepsilon + h^2\rho^* / 2m)$. В отличие от свободного фермигаза хим. потенциал вычисляется элементарно, и функция распределения приводится к виду: $f = \{\exp(\varepsilon^* / kT)[\exp(2h^2\rho^* / mkT) - 1]^{-1} - 1\}^{-1}$. При незначительном вырождении $f \approx (2h^2\rho^* / mkT) \exp \times (-\varepsilon^* / kT)$, $E \approx N(\varepsilon_0 + kT)$ и уд. теплоемкость $C \approx Nk$. Если $0 < D / a \leqslant 1$, то результаты для $T = 0$ справедливы при условии $\rho^* < {}^3/_{16} D^2$, а для $T \neq 0$ — практически всегда. Указывается на применимость результатов к модели электронного газа для расчета свойств π-электронов молекул. В. Анзигитов

71023. Короткодействующие межмолекулярные силы. М е й с о н, Х е р ш ф е л д е р (Short-range intermole-

cular forces. I. Mason Edward A., Hirschfelder Joseph O.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 1, 173—182 (англ.)

Предлагается метод приближенного вычисления двух- и четырехцентровых интегралов, встречающихся в расчетах межмолекулярных взаимодействий. В тех случаях, когда пары орбит не перекрываются, интеграл разлагается по мультипольным взаимодействиям и учитываются члены вплоть до квадрупольного. В случае сильного перекрытия, которое имеет место, напр., в обменных интегралах, к интегралу применяется приближенное преобразование (Mulliken R. S., J. chim. phys., 1949, 46, 500, 521), сводящее его к более простым кулоновским интегралам. Последние затем вычисляются аналогично первому случаю. Предложенный метод приводит к довольно простым выражениям и обеспечивает достаточную точность в области промежуточных расстояний: $q = sR/a_0 = 5—10$. Здесь R — расстояние между взаимодействующими молекулами, $1/s$ — характеризует размер отдельной молекулы, a_0 — боровский радиус. В качестве иллюстрации вычисляется вариационным методом энергия взаимодействия двух атомов водорода с учетом членов 1-го и 2-го порядков в теории возмущений. Кроме того, вычислены члены 1-го порядка для взаимодействия He—He и H—He. На последних примерах показана также роль членов нулевого порядка, возникающих из-за приближенного задания атомных волновых функций. В приложении дается модификация известного метода (Sklar A. L., J. Chem. Phys., 1939, 7, 984), делающая этот метод пригодным для промежуточных значений R. См также РЖХим, 1957, 3459.

Л. Вайнштейн

71024. Потенциал отталкивания атомов He. Фудзинага (He-He repulsive potential. Huzinaga Sigeru), Progr. Theoret. Phys., 1957, 17, № 3, 512—513 (англ.)

Предлагается метод расчета энергии взаимодействия двух нормальных атомов гелия, основанный на обобщении предложенного ранее метода (РЖХим, 1956, 3141). Вычисления проводились при значениях межъядерных расстояний R 1,0; 1,5 и 2,0 ат. ед. Полученная потенциальная кривая близка к экспериментальной.

Н. Афанасьева

71025. Индивидуализация свойств вещества в явлениях диффузии. Бори (L'individualisation de la matière dans les pnénomènes de diffusion. Bory Charles), J. phys. et radium, 1957, 18, № 4, 228—232 (франц.)

Рассматривается одномерная картина процессов переноса (в частности диффузия). Для функции распределения получено интегральное ур-ние, решение которого зависит от индивидуальных свойств в-ва. А. С.

71026. Использование теории подобия для описания свойств жидкостей. I. Общие методы. Филиппов Л. П., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 3, 582—588 (рез. англ.)

В рамках общей теории подобия (Кирпичев М. В. Теория подобия. М., Изд-во АН СССР, 1953) рассмотрено понятие подобия в-в. Указывается, что введение в безразмерные соотношения одного безразмерного параметра, характеризующего индивидуальность в-ва (определяющий критерий), практически целесообразно (РЖХим, 1956, 38963, 46251). Для описания методами подобия свойств жидкостей по линии насыщения рекомендуется пользоваться соотношениями между полидромными критериями (безразмерные комбинации, не содержащие крит. параметров), отыскивать универсальные соотношения между значениями какого-либо свойства при разных т-рах, различными способами находить крит. величины и т. п. См. также РЖХим, 1957, 37042.

В. Анзигитов

71027. Объемные и термодинамические свойства жидкостей. III. Эмпирическое уравнение для второго вириального коэффициента. Пицер, Керл (The volumetric and thermodynamic properties of fluids. III. Empirical equation for the second virial coefficient. Pitzer Kenneth S., Curl R. F., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2369—2370 (англ.)

Предлагается ур-ние, связывающее 2-й вириальный коэф. B нормальной жидкости и приведенную т-ру T_0, BP (кр.) $/RT$ (кр.) $= (0{,}1445 + 0{,}073\ \omega) - (0{,}330 - 0{,}46\ \omega)/T_0 - (0{,}1385 + 0{,}50\ \omega)/T_0^2 - (0{,}0121 + 0{,}097\ \omega)/T_0^3 - 0{,}0073\ \omega/T_0$. Здесь ω — фактор ацентричности, определенный ранее как $\omega = -\lg(P/P_{кр})_{насыщ.} - 1\,000$ при $T_0 = 0{,}7$ (часть II, РЖХим, 1957, 310). Теоретич. кривые хорошо ложатся на эксперим. точки для CO_2 и C_6H_6 ($\omega = 0{,}215$), *н*-гептана ($\omega = 0{,}35$), Ar, Kr и Xe ($\omega = 0$). Ур-нию Бертело соответствует ω в интервале 0,15—0,20. На основе ур-ния для B выведены с помощью термодинамич. соотношений ур-ния для летучести, энтальпии, энтропии и теплоемкости при постоянном давлении.

В. Анзигитов

71028. Структуры некоторых жидкостей. II. Структура воды и водных растворов электролитов. Самойлов О. Я., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 3, 537—553

Рассматривается современное состояние вопроса о структуре воды и водн. р-ров электролитов. Автор приходит к выводу, что в воде в смысле ближней упорядоченности в основном сохраняется расположение молекул, свойственное структуре льда. Трансляционное движение молекул воды приводит к заполнению пустот структуры; аномалии воды связаны не с ассоциацией молекул, а со структурными особенностями воды, заключающимися, во-первых, в большой ажурности структуры и, во-вторых, в том, что ближняя упорядоченность в расположении молекул воды выражена сильнее, чем у других жидкостей. Вторая особенность обусловлена относительной прочностью водородных связей в воде. Структура разб водн. р-ров электролитов в ряде случаев определяется структурой воды, а концентрированных, если соль образует кристаллогидраты,— структурой соответствующих кристаллогидратов. В переходной области при некоторых т-рах и конц-иях в р-ре одновременно присутствуют ближняя упорядоченность воды и ближняя упорядоченность кристаллогидрата. Часть I см. РЖХим, 1956, 74293. Библ. 82 назв.

В. Анзигитов

71029. Бозе-эйнштейновская конденсация и жидкий гелий. Пенроз, Онсагер (Bose-Einstein condensation and liquid helium. Penrose Oliver, Onsager Lars), Phys. Rev., 1956, 104, № 3, 576—584 (англ.)

Математическое описание бозе-эйнштейновской конденсации (БЭК) обобщается таким образом, чтобы оно было применимо к системе взаимодействующих частиц. Согласно этому обобщению, БЭК имеет место тогда, когда наибольшее собственное значение одночастичной приведенной матрицы плотности является экстенсивной, а не интенсивной величиной. Проведены некоторые преобразования, облегчающие практич. использование этого определения. Приводятся доводы в пользу того, что в жидком He II, находящемся в равновесии, происходит БЭК. В случае т-ры абс. нуля эти доводы основываются на свойствах волновой функции основного состояния, полученных из предположения об отсутствии «конфигурационного дальнего порядка». Грубая оценка показывает, что в «сконденсированном» состоянии находится ~8% атомов (Подчеркивается, что доля «сконденсированных» частиц не должна быть обязательно отождествлена с ρ_s/ρ) С другой стороны, показано, почему не следует ожи-

XUM

дать появления БЭК в твердом теле. Для случая конечных т-р применяется теория λ-перехода Фейнмана (РЖХим, 1955, 36812). Показывается, что приближения Фейнмана подразумевают, что критерий БЭК авторов удовлетворяется ниже т-ры λ-перехода, но не удовлетворяется выше нее. Из резюме авторов

71030. **Решеточная модель жидкого гелия. II. Мацуда, Мацубара** (A lattice model of liquid helium. II. Matsuda Hirotsugu, Matsubara Takeo), Progr. Theoret. Phys., 1957, **17**, № 1, 19—29 (англ.)

На основе рассмотренной в части I модели (РЖХим, 1957, 60032) производится вычисление статистич. суммы для переходов атомов в незанятые узлы решетки (которые не обязательно являются соседними). Ф-лы авторов при надлежащем выборе подгоночных параметров и постоянной решетки $d = 3{,}1$ А хорошо передают зависимость T_λ от плотности и качественно правильно описывают ход теплоемкости вблизи λ-точки. Р. Архипов

71031. **Точки кипения жидких гомологов. Сомаяджулу, Палит** (Boiling points of homologous liquids. Somayajulu G. R., Palit Santi R.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2540—2544 (англ.)

Указывается на выполнимость соотношения: T (кип.) $= a(\Sigma Z)^p + b$, где ΣZ — сумма атомных номеров в-ва, a (первое число), b (второе число) и p — константы, характеризующие данный ряд. При $p = 1/2$: *н*-алкилфториды 51,31; —26.70; *н*-алкилхлориды 52,06; —17,05; *н*-алкилбромиды 57,54; —102,5; *н*-алкилйодиды 61,10; —164,0; *н*-алкилальдегиды 48,87; 36,85; *н*-алкилкетоны 44,11; 67,20; *н*-алкилкислоты 36,17; 188,0; первичные *н*-алкиламины 45,43; 55,56, вторичные *н*-алкиламины 46,52; 28,10; третичные *н*-алкиламины 47,95; —5,05; *н*-алкилбензолы 46,88; 52,57; *н*-алкилциклогексаны 49,54; 9,16; *н*-алкилциклогексены-1 47,24; 34,10. При $p = 1/3$: *н*-алканы 154,40; —223,90; *н*-алкены-1 154,45; —222,10; *н*-алкины-1 144,44; —168.78. При $p = 1$: нормальные спирты 2,44; 288,0; *н*-алкилэфиры 3,58; 157,10; *н*-алкилацетаты 2,76; 220,80; *н*-алкантиолы 3,87; 178,0. В. Анзигитов

71032. **Молекулярная теория электрооптического эффекта Керра в жидкостях. Баккингем, Раб** (A molecular theory of the electrooptical Kerr effect in liquids. Buckingham A. D., Raab R. E.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2341—2351 (англ.)

На основе классич. статистич. механики с учетом эффекта мол. взаимодействий и зависимости мол. поляризуемости от напряженности поля получено выражение для константы Керра. Окончательная ф-ла упрощается в случае молекул без перманентных дипольных моментов; в этом случае при всех плотностях мол. константа Керра представима в виде $A + B/T$, где A и B — характерные для в-ва постоянные. Величина A, связанная с индуцированной анизотропией, существенна для объяснения некоторых эксперим. данных и пренебрежение ей (ф-ла Ланжевена) допустимо лишь в первом приближении. Общая ф-ла в применении к чистым полярным жидкостям дает, в частности, зависимость константы Керра от статич. и ВЧ диэлектрич. постоянной. Окончательная ф-ла содержит только эффекты взаимодействия ближнего порядка и для модели Онзагера приводит к хорошему согласию с наблюдениями. Модель Попла (Pople, Proc. Roy. Soc., 1951, **A205**, 163) применена к расчету электрооптич. свойств воды. В. Анзигитов

71033. **Диэлектрическое насыщение в ассоциированных жидкостях. Шелман** (Dielectric saturation of associated liquids. Schellman John A.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1225—1230 (англ.)

Теория Фрёлиха (РЖХим, 1956, 25028) использована для оценки роли ассоциации в жидкостях при диэлектрич. насыщении. Получено ур-ние: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon = [-27\varepsilon_0^4/(2\varepsilon_0^2 + 1)(2\varepsilon_0 + 1)][4\pi E^2/90kT^3V](3\langle M^4\rangle_0 - 5\langle M^2\rangle_0^2) + O(E^4)$, где ε_0 и ε — диэлектрич. постоянные соответственно при малых полях и при насыщении, V — объем сферы, E — напряженность поля, а $\langle M^4\rangle_0$ и $\langle M^2\rangle_0$ — средние флуктуации соответствующих степеней электрич. момента в отсутствие поля. В частности, при пренебрежении корреляцией между различными ориентационными состояниями $\Delta\varepsilon = [27\varepsilon_0^3/(2\varepsilon_0^2 + 1)(2\varepsilon_0 + 1)^2][(n^2 + 2)/4]^4 4\pi E^2\mu_0^4/45V_1(kT)^3$. Здесь μ_0 — дипольный момент молекулы в вакууме, V_1 — объем, приходящийся на молекулу, а остальные обозначения имеют обычный смысл. За исключением множителя μ_0, это выражение совпадает с полученным ранее (Van Vlek J., J. Chem. Phys., 1937, **5**, 557). Ур-ния применимы лишь тогда, когда E не изменяется существенно на протяжении микроскопич. расстояний. Подробно рассмотрена модель, в которой корреляция имеется только между несколькими ближайшими соседями, причем две молекулы, являющиеся ближайшими соседями данной молекулы, не принадлежат к числу ближайших соседей какой-либо другой молекулы (вода, этанол, метанол, но не HCN). В этом случае молекулы образуют группы, аналогичные группам теории Майера неидеальных газов, и расчет сводится к вычислению соответствующих групповых интегралов, которые табулированы. Численный подсчет для воды согласуется с результатами других авторов. В. Анзигитов

71034. **Диэлектрические свойства метанола и дейтерированного метанола. Дейвидсон** (The dielectric properties of methanol and methanol-*d*. Davidson D. W.), Canad. J. Chem. 1957, **35**, № 5, 458-473 (англ.)

Описывается аппаратура, сконструированная автором для измерения диэлектрич. свойств в-в при низких т-рах. Диэлектрич. свойства CH_3OH и CH_3OD исследованы при т-рах от 130° K до комнатных на частотах 40—10^6 *гц*. Наряду со значительным увеличением диэлектрич. проницаемости твердого CH_3OH при 159,6° обнаружен постепенный переход около 155°. Аналогичные изменения у CH_3OD найдены при 163,2 и 157°. При низких т-рах в моноклинической (α) фазе радиочастотные диэлектрич. проницаемости CH_3OH и CH_3OD в пределах ошибок наблюдений одинаковы, за исключением области перехода в орторомбич. (β) форму. Такое же сходство установлено и при высоких т-рах в β форме. У CH_3OD β-фаза распространяется на интервал в 10°, тогда как у CH_3OH этот интервал составляет 15°. Явление дисперсии в твердой фазе связывается с существованием кристаллич. неоднородностей, в особенности, со свойствами промежуточных поверхностей между кристаллитами, ориентированными в различных направлениях. В жидкой фазе диэлектрич. проницаемость (статическая) CH_3OD несколько меньше диэлектрич. постоянной CH_3OH при тех же т-рах. Энергии активации диэлектрич. релаксации для обоих в-в в жидком состоянии приблизительно одинаковы (3,5 *ккал/моль*). В. Анзигитов

71035. **Измерение диэлектрической проницаемости газов на микроволновых частотах. Богс, Крейн, Уайтфорд** (Dielectric constant measurements on gases at microwave frequencies. Boggs James E., Croin Cullen M., Whiteford James E.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 482—484 (англ.)

На частоте 9400 *Мгц* измерена диэлектрич. проницаемость ε 15 газов при т-рах 30, 60 и 90° и нескольких давлениях. Мол. поляризация P рассчитывалась из соотношения $P = (\varepsilon - 1)V/(\varepsilon + 2)$, где V — мол. объем газа, считающегося идеальным. По зависимости P от т-ры и давления определялся и дипольный мо-

мент μ, и сумма электронной и атомной поляризаций P'. Для HCl, SO_2, CO, CH_3COCH_3, H_2S и $CClF_2CClF_2$ значения P и μ близки к литературным данным по измерениям на низких частотах. Для CH_2ClF, $CF_2{=}CClF$ и *цис*-$C_2H_4{=}C_2H_4$ найдено соответственно $P = 78{,}9$; 22,6; 22,4 *см*³ и $\mu = 1{,}82$; 0,61; 0,33 *D* без сопоставления с низкочастотными данными. Величины P (*см*³, первое число) и P' (*см*³, второе число) других исследованных газов: CH_3Cl 78.0; 14,2; $CHClF_2$ 46,7; 11,1; $CHCl_2F$ 43.6; 15,6; CH_3Br 76.2; 14,6; $CClF_3$ 18,4; 14,3; CCl_3F 23,7; 22,5; P первых четырех в-в и, вероятно, двух последних ниже (до 15%) низкочастотных значений. Объяснение этого явления, вероятно, состоит в существовании инверсных переходов в молекулах, подобных CH_3Cl, с частотой, промежуточной между 9400 *Мгц* и используемой при низкочастотных измерениях. А. Сенкевич

71036. О диэлектрической проницаемости и показателе преломления растворов полярных соединений (нитробензол, ацетон, дихлорэтан) в неполярном растворителе (бензоле). Арну, Фонтен (Sur le pouvoir inducteur spécifique et l'indice de réfraction de solutions de corps polaires (nitrobenzène, acètone, dichloréthane) dans un solvant non polaire (benzène). Arnoult R., Fontaine J.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 10, 696 (франц.)

Исследовались р-ры нитробензола, ацетона и дихлорэтана в бензоле. Мол. конц-ии изменялись для нитробензола в пределах 0,0005—0,647, для ацетона 0,005—0,642, для дихлорэтана 0,018—0,345. Диэлектрич. постоянная ε измерена методом двойного биения при частоте 1 *Мгц* (Bedeau F., Onde électr., 1927, 6, 36), показатель преломления n — на рефрактометре Пульфриха. Установлено, что ε и n (при достигнутой точности измерений) для всех конц-ий квадратично зависят от конц-ии полярного соединения (f_2). Для ε и n приводится выражение $\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2 - K f_1 f_2$, $n_{12} = n_1 f_1 + n_2 f_2 + K' f_1 f_2$ (1), где ε_{12} и n_{12} — значения ε и n р-ров; ε_1, n_1, f_1 и ε_2, n_2, f_2 относятся соответственно к р-рителю и растворенному полярному в-ву. С помощью этих соотношений вычислены значения электрич. моментов полярных молекул при $f_2 \to 0$. Они равны для нитробензола 369, для ацетона 173 и для дихлорэтана 85 *см*³. Данные авторов совпадают со значениями, полученными ранее (Smith J. W., Cleverdon D., Trans. Faraday Soc., 1949, **45**, 109—121). Обнаружено, что проводимость р-ров нитробензола и ацетона (измеренная при частоте 50 *гц*) при неоднократном помещении в электрич. поле (260 *в/см*) уменьшается; подобное явление наблюдается также для диэлектрич. постоянной нитробензола. А. Н.

71037. Диэлектрическое насыщение в дипольных жидкостях. Пекара, Хелковский, Келих (Dielektrische Sättigung in Dipolflüssigkeiten. Piekara A., Chełkowski A., Kielich S.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 5-6, 375—384 (нем.)

Сообщается о результатах исследования эффекта увеличения диэлектрич. проницаемости ($\Delta\varepsilon > 0$) под действием внешнего электрич. поля. Наблюдения проведены частично в 1939 г. совместно с A. Łempicki. Эффект $\Delta\varepsilon > 0$ подтвержден (Piekara A., Piekara B., C. r. Acad. Sci., 1936, **203**, 545) для нитробензола при 9; 13,5; 28 и 43,5°; при этом при постоянной напряженности E внешнего поля $\Delta\varepsilon$ убывает с ростом т-ры и пропорционально E^2 при постоянной т-ре. Для системы C_6H_6—$C_6H_5NO_2$ при 10° $\Delta\varepsilon = 0$. В чистом C_6H_6 $\Delta\varepsilon < 0$ при конц-иях C_6H_6, меньших $\sim 80\%$, и $\Delta\varepsilon > 0$ при конц-иях $> 80\%$. Для р-ров 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана в CCl_4 при любых отличиях от нуля конц-иях $\Delta\varepsilon > 0$. Изменения $\Delta\varepsilon$ с конц-ией во всех случаях выражены тем сильнее, чем выше E. В неполярных C_6H_6 и CCl_4 $\Delta\varepsilon = 0$. Результаты рассматриваются в рамках теории Пекара (Piekara A., C. r. Acad. Sci., 1937, **204**, 1106; Proc. Roy. Soc., 1939, **A172**, 360; Acta phys. polon., 1950, **10**, 37, 107). В. Анзигитов

71038. Экспериментальное определение сечения перезарядки и вторичная электронная эмиссия при ионной бомбардировке. Гхош, Шеридан (Experimental determinations of charge transfer cross sections and secondary electron emission by ion bombardment. Ghosh S. N., Sheridan W. F.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 480—485 (англ.)

На аппаратуре, усовершенствованной по сравнению с применявшейся в предыдущей работе (РЖХим, 1956, 25219), измерены сечения перезарядки при столкновениях ионов с нейтр. молекулами (атомами) некоторых газов. Уточненные сечения перезарядки σ на $\sim 20\%$ выше полученных ранее (Hasted J. B., Proc. Roy. Soc., 1951, **A205**, 421). При симметричных р-циях σ уменьшается в последовательности: Xe, Kr, N_2, Ar, N_2, He, H_2, в области энергии ионов 100—150 *эв* убывает с ростом энергии тем более круто, чем больше сечение, а в области 150—800 *эв* почти не зависит от энергии; для CH_4, C_2H_4, C_2H_6 и C_3H_8 получены малые σ, достигающие вблизи ~ 300 *эв* слабого минимума. Наблюдались также несимметричные р-ции: N_2^+—Ar, Ar^+—N_2, Ar^+—H_2, H_2^+—Ar, N_2^+—N_2, H_2^+—N_2; результаты обсуждаются в рамках адиабатич. гипотезы (Massey H. S. W., Repts Progr. Phys., 1949, **12**, 248). Вторичная электронная эмиссия при обстреле поверхности латуни ионами описывается ур-нием: $y = aV/M^{1/2} + b$, где y — кол-во эмиттируемых электронов на 100 падающих ионов, V — энергия ионов и M — их масса. Значения a (первые числа) и b (вторые): инертные газы 0,29; 0; исследованные углеводороды 0.35; 4; H_2 0,2; 0; N_2 0,4; —6. В. Анзигитов

71039. Изотопные эффекты в определяемом по диффузии поперечном сечении изгибающихся молекул углеводородов. Кларк, Уббелоде (Isotope effects in diffusion cross-sections for flexible hydrocarbons. Clarke J. K., Ubbelohde A. R.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2050—2055 (англ.)

Методом Стефана (РЖХим, 1956, 18687) при $\sim 303°$ K измерены коэф. диффузии (в *см*² *сек*⁻¹) в N_2 (1-е число), H_2 (2-е), D_2 (3-е), He (4-е) и Ar (5-е). *н*-октана 0,0726; 0,277; 0,208; 0,248; 0,0587; *н*-гептана 0,0740; 0,283; 0,218; 0,265; 0,0658; 2,2,4-триметилпентана 0,0713; 0,292; 0,212; 0,253; 0,0599 и 2,4-диметилпентана 0,0744; 0,297; 0,224; 0,263; 0,0655. По полученным данным рассчитаны диаметры столкновений молекул исследованных углеводородов с перечисленными выше двухатомными и одноатомными молекулами на основе модели жестких сфер и потенциала 12-6 Леннард-Джонса. При этом в последнем случае диаметры столкновений двухатомных молекул убывают в последовательности $H_2 > D_2 > N_2$. «Водородный эффект», т. е. аномально большой диаметр столкновений, убывает в последовательности $H_2 > D_2 > He$; это обстоятельство связано с большой величиной квантов внутренних возбуждений и с массами H_2, D_2 и He. В. Анзигитов

71040. Скорость ультразвука и поверхностное натяжение в циклооктане и циклооктадиене. Бутта (Velocità ultrasonora e tensione superficiale nel ciclottano e nel ciclottadiene. Butta Enzo), Ricerca scient., 1956, **26**, № 12, 3643—3647 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Измерены скорость ультразвука и поверхностное натяжение в циклооктане и циклооктадиене. Рассчитаны мол. скорость R и парахор P. По значению $R = 1509$ и $P = 319{,}2$ для циклооктана рассчитаны R и P для аддитивных групп CH_2, равные 188,6 и 39,9 соответственно. По значению $R = 1405$ и $P = 296{,}8$ для циклооктадиена и для CH_2 вычислены R и P для группы CH, равные 162,8 у 34,3. Полученные результаты согласуются с данными, полученными для

ХИМ

других насыщ. алифатич. углеводородов и для бензола. А. Сенкевич

17041. Атомное распределение в жидком аргоне по данным нейтронной дифракции и поперечные сечения Ar^{36} и Ar^{40}. Хеншоу (Atomic distribution in liquid argon by neutron diffraction and the cross sections of A^{36} and A^{40}. Henshaw D. G.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 3, 976—981 (англ.)

Приводятся результаты исследования кривой интенсивности рассеянных нейтронов ($\lambda = 1{,}04$A) в жидком Ar при 84° K. Эффективный поперечник Ar^{36} в проходящих лучах ($\lambda = 1{,}04$ A), по данным измерений, равен 77 ± 9 *барн*. Поперечник рассеяния Ar^{40} равен 0,36 *барн*. Из трансформации Фурье кривой рассеяния нейтронов получена кривая атомного распределения жидкого Ar. По величине площади под первым максимумом кривой распределения определено координационное число 8,2. При плавлении твердого Ar происходит уменьшение координационного числа с 12 до 8,2. Из сопоставления положения точки на кривой атомного распределения, где плотность атомов возрастает от нуля к первому максимуму, и положения этого максимума, которое следовало бы ожидать, предположив взаимодействие 12 : 6 Ленард-Джонса, делается вывод о том, что эффективный потенциал в жидком Ar имеет более широкую потенциальную яму, чем в случае потенциала 12 : 6. Л.

71042. Кинетика развития медленных трещин в стекле. Левенгуд, Джонстон (Kinetics of slow fractures in glass. Levengood W. C., Johnston W. H.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1184—1185 (англ.)

Продолжено (Levengood W. C., Swift H. R., Glass Ind., 1949, **30**, № 6) исследование образования трещин в стекле. На плоской поверхности коммерческого стекла стальным резцом наносились трещины. Процесс распространения трещин наблюдался в микроскоп. Установлено, что скорость распространения трещины по поверхности (СР) в течение первых 20 мин. (область 1) сравнительно велика, а позже уменьшается (область 2). В области 1 СР существенно зависит от окружающей атмосферы: в воздухе 9,0, в сухом N_2 5,2 и в вакууме (1 *мм* рт. ст.) 0,9 μ/мин; в области 2 для всех исследованных газов 0,09 μ/мин. Предварительное плавление стекла в присутствии какого-либо газа (He, N_2, CO_2, O_2, Ar) не оказывает значительного влияния на СР в области 1, тогда как в области 2 после такого плавления СР прямо пропорционально диаметру молекул газа и обратно пропорциональна корню квадратному из его мол. веса. Обнаруженные закономерности объясняются тем, что в области 1 разрушение стекла происходит в основном благодаря адсорбции внешнего газа поверхностью трещины и что поверхность стекла, подвергавшегося плавлению в каком-либо газе, покрыта слоем этого газа. В. Анзигитов

См. также: Термодинамика 70907, 71059, 71084. Вязкость стекол 72303, 72304.

ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

71043. Экстракция растворителями четырехвалентного протактиния. Буисьер, Вернуа (Extraction par solvants du protactinium tétravalent. Bouissières Georges, Vernois Jacques), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 20, 2508—2510 (франц.)

Изучена экстракция Pa^{4+} из 6 н. HCl метилизобутилкетоном (I), 20%-ным р-ром трибутилфосфата (II) в бензоле и бензольным р-ром тиофенкарбонилтрифторацетона (III). Р-ры содержали индикаторные конц-ии Pa^{233}. Восстановление Pa производилось твердой амальгамой Zn и хлоридом Cr (2+). I и II извлекают < 20% Pa из р-ра, находившегося в контакте с амальгамой в течение 5 час. При повторной экстракции из того же р-ра Pa практически не извлекается. В присутствии 0,03 *M* Cr (2+) I и II не экстрагируют Pa. Р-р Cr (2+), 6 *M* по HCl, полностью реэкстрагирует Pa из I. Ti^{3+} и Sn^{2+} не восстанавливают Pa до Pa (4+). Р-р III экстрагирует Pa (4+) лучше, чем Pa (5+). Зависимость коэф. распределения от конц-ии III указывает на образование комплексов четырех- и пятивалентного Pa с III. В. Левин

71044. Измерение периода полураспада ThC′ при помощи сцинтилляционного счетчика. Эккардт, Хейлиг (Messung der Halbwertszeit des ThC′ mit dem Szintillationszähler. Eckardt A., Heilig K.), Exptl. Techn. Phys., 1957, **5**, № 1, 13—16 (нем.)

Осциллографическим методом с применением сцинтилляционного счетчика для ThC′ определен $T_{1/2} = 3{,}0 \cdot 10^{-7}$ сек. В. Левин

71045. Период полураспада Ni^{63}. Мак-Маллен, Пейт, Томлинсон, Яффе (The half-life of Ni^{63}. McMullen C. C., Pate B. D., Tomlinson R. H., Yaffe L.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 12, 1742—1746 (англ.)

Методом измерения уд. активности определен $T_{1/2}$ Ni^{63} 125 ± 6 лет. Число атомов Ni^{63} в облученном Ni измерено масс-спектрометрически, а уд. β-активность — с помощью 4π-ного счетчика (РЖХим, 1955, 52331; 1956, 39982, 68873; 1957, 4930). Оценено поперечное сечение р-ции Ni^{62} $(n, \gamma)Ni^{63}$ 21 ± 2 *барн*. В. Левин

71046. Работа с радиоактивными газами в вакуумной установке. Вильсон (Manipulation of radioactive gases in high vacuum apparatus. Wilson E. J.), Vacuum, 1954 (1957), **4**, № 3, 303—325 (англ.; рез. франц.)

Приведены ядернофизические свойства радиоактивных газов (РГ) H^3, Kr^{85} и Xe^{133} и относительные содержания Kr^{85} и Xe^{133} в нормальных элементах и в смеси изотопов, получаемой при делении урана. Подробно описано лабор. оборудование и методы работы, применяемые в AERX (Харуэлл) для выделения, очистки и дальнейшей переработки указанных РГ. Установки сделаны почти исключительно из стекла и размещены в спец. вытяжных шкафах, стенки которых изготовлены из армированного стекла и пластмассы (перспекс). H^3 получают облучением в реакторе сплава Li-Mg. После извлечения из мишеней и очистки тритий (загрязненный H^1), обогащают на термодиффузионной колонне до содержания H^3 90% и выше. Описано приготовление меченной H^3 воды и мишеней из Zr, насыщенного H^3, для получения моноэнергетич. нейтронов по р-циям $T(d, n)He^4$ и $T(p, n)He^3$. Kr^{85} и Xe^{133} выделяют из облученных нейтронами урановых блоков (время облучения большое для Kr^{85} и малое для Xe^{133}). Указаны некоторые виды применения РГ в пром-сти. В. Левин

71047. Концентрирование изотопов электромиграцией в водном растворе. Влияние температуры на относительное различие в подвижностях ионов $(Na^{22})^+$ и $(Na^{24})^+$ Боннен (Concentration d'isotopes par électromigration en solution aqueuse: influence de la température sur la différence relative de mobilité des ions $^{22}Na^+$ et $^{24}Na^+$. Bonnin André), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 22, 2708—2710 (франц.)

Исследовано разделение $(Na^{22})^+$ и $(Na^{24})^+$ электромиграцией в водн. р-ре на бумаге (РЖХим, 1956, 12333). Относительные различия в подвижностях ионов изотопов Na возрастают в т-рой от 0,003 при 1° до

XUM

0,0085 при 49°. По мнению автора, это увеличение связано с уменьшением гидратации ионов Na^+ с т-рой. В. Левин

71048. **Поправка к статье «Получение меченной тритием *п*-аминосалициловой кислоты». Хангрен, Рюдберг** (Corrections to «Tritium labelling of *p*-aminosalicylic acid (PAS)». Hanngren Åke, Rydberg Jan), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 3, 576 (англ.)

В статье (РЖХим, 1957, 65837) ур-ние должно иметь вид: $q = k_\alpha/(1 + k_\alpha[H^+]^{-1})$. В. Левин

71049. **Определение скорости распада 4π-счетчиком. Часть IV. Поправки на самопоглощение: общий метод и приложение к β-излучению Ni^{63}. Пейт, Яффе** (Disintegration-rate determination by 4π-counting. Part IV. Self-absorption correction: general method and application to Ni^{63} β-radiation. Pate B. D., Yaffe L.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 265—274 (англ.)

Описаны способы приготовления тонких радиоактивных источников для изучения с помощью счетчиков с 4π-геометрией. В качестве приложения была получена кривая самопоглощения β-активного Ni^{63} с максим. энергией β-излучения, равной 67 *кэв*. Часть III см. РЖХим, 1957, 4930. Г. Соколик

71050 К. **Ядерная химия и ее приложения. Хайсинский** (La chimie nucléaire et ses applications. Haïssinsky M. Paris, Masson et Cie, 1957, 651 p., ill.) (франц.)

Подробно см. РЖХим, 1957, № 15, стр. 484.

71051 К. **Избранные труды. Хлопин В. Г. Том I. Труды в области радиохимии. Отв. ред. Никитин Б. А., Ратнер А. П.** М.— Л., АН СССР, 1957, 372 стр., илл., 23 р. 25 к.

71052 К. **Сводка данных об изотопах за восемь лет (1946—1954).** Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1957, 366 стр., илл., 32 р. 40 к.

71053 П. **Получение окиси дейтерия. Тейлор** (Production of deuterium oxide. Taylor Hugh S.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2690380, 28.09.54

Метод концентрирования изотопов в жидкости, основанный на каталитич. изотопном обмене между паром этой жидкости и газом, содержащими наряду с концентрируемым изотопом по крайней мере еще один изотоп того же элемента. Газ, пропускаемый через жидкость по принципу противотока, смешивается с паром жидкости, содержащим нужный изотоп в той же конц-ии, что и жидкость и периодически пропускается при нагревании над катализатором, вызывающим изотопный обмен между газом и паром жидкости, причем конц-ия одного из изотопов данного элемента в газе последовательно (при каждом цикле) повышается. В. Ф.

См. также: Радиоактивн. св-ва 70847, 70850. Введение в молекулу 71492. Изотопные эффекты 70859, 71034, 71039, 71041, 71130, 71132, 71142, 71248, 71466, 71477. Изотопный обмен 71141, 71146, 71467, 71481. Измерение активности 71203, 72017. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 71008, 71077, 71232, 71240, 71483, 71484, 71840; в физ. процессах 71082; в биохимии B^{10} 24738Бх; C^{14} 24091Бх, 24257Бх, 25287Бх, 24290Бх, 24304Бх, 24309Бх, 24362Бх, 24371Бх, 24374Бх, 24375Бх, 24390Бх, 24512Бх, 24733Бх; N^{15} 24376Бх, 24377Бх; S^{35} 24324Бх, 24660Бх, 25060Бх; P^{32} 24654Бх, 24664Бх, 24731Бх, 24747Бх, 24754Бх, 24771Бх; Ca^{45} 24665Бх; Fe^{59} 24828Бх; Co^{60} 24735Бх; J^{131} 24177Бх, 24285Бх, 24457Бх, 24649Бх, 24662Бх, 24663Бх, 24800Бх, 24808Бх, 24927Бх; Ba^{140} 24647Бх, Au^{198} 24942Бх. Общие вопросы 24147Бх, 24161Бх, 24286Бх, 24645Бх, 24867Бх, 24877Бх, 24921Бх, 24923Бх, 24926Бх, 24929Бх; в пром-сти 72211, 72489, 72714, 72831; в аналитич. химии 71914, 71929, 71934. Изотопы в геохимии 71374, 71384, 71385. Разделение радиоактивных редкоземельных элементов 71298; об обозначении меченых атомов и органич. молекул 71501. Техника безопасности при работе с радиоактивн. в-вами 73515

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

71054. **О соотношении между флуктуационно-диссипационной теоремой и термодинамикой необратимых процессов. Хори** (On a relation between fluctuation-dissipation theorem and irreversible thermodynamics. Hori Jun-ichi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 12, 1220—1227 (англ.)

Показано: 1. Для многих спец. систем с простым импедансом стохастич. ур-ние, вытекающее из флуктуационно-диссипационной теоремы и описывающее флуктуации макроскопич. переменных, может быть приведено к виду, эквивалентному ур-нию Ланжевена, появляющемуся в обычной необратимой термодинамике. Это не означает, однако, что обычная необратимая термодинамика не в состоянии описать поведение переменных, отличных от приведенных и имеющих простой импеданс; 2. Наоборот, макроскопич. переменная с импедансом вида $Z(i\omega) = z^{-1}/(i\omega) + z^0 + (i\omega)z^1 + \Sigma_j c_j/(i\omega - p_j)$ может быть описана в рамках обычной необратимой термодинамики. Это доказывается тем фактом, что, исходя из ур-ний необратимой термодинамики и используя метод исключения внутренних переменных, можно сконструировать переменную, импеданс которой имеет приведенную выше форму и флуктуационный спектр которой точно совпадает со спектром, даваемым флуктуационно-диссипационной теоремой. Резюме автора

71055. **Уравнения для вычисления изменений свободной энергии, теплосодержания и энтропии равновесных реакций из двух калориметрических измерений. Бенцингер** (Equations to obtain, for equilibrium reactions, free-energy, heat, and entropy changes from two calorimetric measurements. Benzinger T. H.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1956, **42**, № 3, 109—113 (англ.)

Предложен метод нахождения теплового эффекта ΔH, хим. сродства ΔF^0 и стандартной разности энтропий ΔS^0 при помощи только двух калориметрич. измерений. В случае р-ции типа $A + B \rightleftarrows C + D$ нужно измерить в микрокалориметре (РЖХимБх, 1957, 20916) теплоту Q_1 смешения сильноразведенных ($M/100$ или ниже) р-ров A и B (и, если нужно, катализатора или энзима) и теплоту Q_2 смешения таких же р-ров C и D. Тогда $\Delta H = Q_1 - Q_2$ и $\Delta F^0 = -RT \ln (Q_1/Q_2)^2$, а ΔS^0 находится из $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$. Дается вывод этих ф-л в предположении, что при очень низких конц-иях р-ров парц. мол. энтальпии постоянны и можно пренебречь различием между молярностями и активностями. Для общего случая р-ций типа $aA + bB + cC + \ldots \rightleftarrows rR + sS + tT + \ldots$ даются ф-лы $\Delta H = Q_1 - Q_2$. $\Delta F^0 = -RT \ln \{[Q_1/(Q_1 - Q_2)]^{r+s+t+\ldots} \times [R]_0^r [S]_0^s [T]_0^t \ldots / [-Q_2/(Q_1 - Q]_2)^{a+b+c\ldots} [A]_0^a [B]_0^b [C]_0^c \ldots\}$, где $[\ ]_0$ — начальные конц-ии. В частности, для асимметрич. р-ции $A + B \rightleftarrows AB$ имеет место $\Delta F^0 = -RT \ln \{[Q_1/(Q_1 - Q_2)] / [-Q_2/(Q_1 - Q_2)]^2\}$. Указаны оптимальные усло-

ХИМ

вия, при которых этот метод дает наилучшие результаты (не очень длительное установление равновесия, измеримые ΔH, константа равновесия в пределах 10^3—10^{-3}). В отличие от существующих методов данный метод не требует хим. анализа в ходе измерений, нарушающего равновесие и представляющего подчас значительную сложность, позволяет ограничиться микромолями в-в (что важно в биохимии), не требует измерений при низких т-рах с экстраполяцией к абс. нулю (при использовании третьего закона термодинамики). Метод допускает возможность контроля: надо измерить Q_1 и Q_2 при другой т-ре и воспользоваться ур-нием Гиббса — Гельмгольца, что должно дать прежнее значение ΔH. В. Урбах

71056. Термодинамика сверхнизких температур. Линде (Något om termodynamiska villkor vid extremt låga temperaturer. Linde Jonas O.), Kyltekn. tidskr., 1957, **16**, № 3, 138—141 (шведск.)

Популярная статья.

71057. Термодинамические формулы для двухфазных систем. Ли (Thermodynamic formulas for two-phase systems. Li James C. M.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 4, 909—913 (англ.)

На основе известных таблиц термодинамич. ф-л для однородных систем разработан метод для выражения первых производных от термодинамич. функций 2 фазной системы из 1-, 2- и 3-х компонентов через свойства отдельных фаз. А. Лихтер

71058. Термодинамическая теория сегнетоэлектрической керамики. Бервальд (Thermodynamic theory of ferroelectric ceramics. Baerwald H. G.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 2, 480—486 (англ.)

Критическое обсуждение эксперим. и теоретич. сведений о сегнетоэлектрич. керамике и вопроса о возможности построения полной теории. Устанавливается соответствие в термоупруго-электрич. свойствах сегнетоэлектрич. керамики, имеющее место между поляризованным состоянием ниже точки Кюри в отсутствие внешнего электрич. поля и поляризованным состоянием в некоторой области выше точки Кюри при наличии внешнего электрич. поля. Этот факт используется для построения термодинамич. теории упруго-электрич. свойств керамики в сегнетоэлектрич. состоянии. Получено несколько новых соотношений для упругих и пьезоэлектрич. характеристик керамики, в частности, для адиабатич. пьезоэлектрич. модулей g_{nm} имеет место соотношение $(g_{33} - g_{31})/P = d(Pg_{15})/dP^2$, где P — поляризация. Это соотношение хорошо согласуется с эксперим. данными. И. Ф.

71059. Обобщенное коррелирование влияния давления на изобарную теплоемкость газов. Уэйсс, Джофф (Generalized correlation for effect of pressure on isobaric heat capacity of gases. Weiss Alvin H., Joffe Joseph), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 1, 120—124 (англ.)

Рассмотрены опубликованные ранее общие методы коррелирования величин $(C_p - C_p^*)$, где C_p^* — изобарная теплоемкость газа в идеальном состоянии как функция приведенных давления (p_r) и т-ры (T_r). Путем усреднения литературных данных для метана, этилена, этана, пропана и *н*-бутана построена коррелирующая диаграмма $(C_p - C_p^*) = f(p_r; T_r)$, охватывающая интервал приведенных давлений 0,2—15 и приведенных т-р 1—5,5. Среднее отклонение от эксперим. данных составляет для предложенного метода приблизительно $\pm 4{,}2\%$. Проведено коррелирование для N_2 и O_2, показано хорошее совпадение с эксперим. данными. С. Бык

71060. Об атомной и электронной теплоемкости тория. Клузиус, Францозини (Zur Atom- und Elektronenwärme des Thoriums. Clusius K., Franzosini P.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 11, 957 (нем.)

Характеристич. т-ра θ, вычисленная по атомной теплоемкости Th (C_v) в интервале 20—300° K (РЖХим, 1955, 18301), резко уменьшается с увеличением т-ры от $\theta = 145°$ при 20° K до $\theta = 0°$ при 155° K. Электронная теплоемкость Th $C_e = \gamma T$; коэф. γ, вычисленный по опубликованной ранее ф-ле (РЖХим, 1957, 50667), равен $16{,}4 \cdot 10^{-4}$ *кал/г-атом град*^{2}. Характеристич. т-ра решетки, θ (реш.) $= f(C_v - \gamma T)$, не зависит от т-ры и составляет 152—160°, если $\gamma = 19 \cdot 10^{-4}$ *кал/г-атом град*^{2}. Оба приведенных значения γ выше полученного ранее для гелиевых т-р (РЖХим, 1957, 50667). В. Колесов

71061. Термическое расширение чистых металлов и возможность отрицательных значений коэффициента объемного расширения. Варли (The thermal expansion of pure metals and the possibility of negative coefficients of volume expansion. Varley J. H. O.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A 237**, № 1210, 413—421 (англ.)

Из термодинамич. соображений для коэф. теплового расширения α можно написать соотношение $\alpha V / \chi C_V = C_L\gamma_L / C_V (1 + \beta) + C_e\gamma_e / C_V$ (1) $(C_V = C_L + C_e)$, где значки L и e обозначают величины, относящиеся к решетке и электронам, χ — сжимаемость, γ_L, γ_e — некоторые функции т-ры и объема. γ_e линейно зависит также от $1/\alpha$, ввиду чего (1) является, вообще говоря, квадратным ур-нием относительно α. Отмечается, что отрицательные значения α возможны при одновременном выполнении ряда условий: большой электронной теплоемкости, существовании области сильной зависимости плотности уровней от энергии и большой пространственной плотности электронов в частично заполненных зонах. Используя указанные соображения, автор объясняет отрицательный коэф. объемного расширения плутония в куб. фазе (РЖХим, 1955, 3367, 3368) и урана при низких т-рах (Schuch F., Laguer H. L., Phys. Rev., 1952, 86, 803); указывается также на подобную возможность для сплавов, в частности, переходных и редкоземельных металлов. С. Тябликов

71062. Теплоемкость меди ниже 4,2° K. Рейн (The heat capacity of copper below 4,2° K. Rayne J. A.), Austral. J. Phys., 1956, **9**, № 2, 189—197 (англ.)

Заново измерена теплоемкость меди при гелиевых т-рах для выяснения влияния на результаты чистоты образца; исследованы образцы: спектрально чистый (99,999%), продажный чистый (99,9%) и содержащий 1% Cd. Во всех случаях удовлетворяется ур-ние $C = \gamma T + A(T/\Theta)^3$, где γ и A — константы. Для разных образцов значения A совпадают, значения Θ близки друг к другу; для γ получено: 0,686 *дж моль*$^{-1}$*град*$^{-2} \cdot 10^3$ (образец I), 0,670 (образец II) и 0,799 (образец III). Возможная ошибка оценена в $< 0{,}8\%$. Для образца I результаты совпадают с данными, опубликованными ранее (РЖХим, 1956, 64428). Обсуждены причины различий в значениях γ, рассмотрено влияние примесей в образцах. Обсуждены также расхождения с эксперим. данными других авторов. В. Урбах

71063. Восприимчивость и магнитная теплоемкость феррицианида калия при низких температурах. Мак-Ким, Вулф (The susceptibility and magnetic specific heat of potassium ferricyanide at low temperatures. McKim F. R., Wolf W. P.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 12, 1231—1236 (англ.)

Измерена в области 1—20° K температурная зависимость парамагнитной восприимчивости χ порошка $K_3Fe(CN)_6$ и монокристалла вдоль трех кристаллографич. осей. Зависимость $(\chi_T)_x T$ от $1/T$ для $x = a$, b прямолинейна, для $x = c$ при очень низких т-рах наблюдаются некоторые отклонения от прямой. При 1,05° K релаксационным методом измерена уд. теплоемкость. Попытка связать значения Δ с величиной теплоемкости и шириной линий парамагнитного резонан-

са поглощения, привела лишь к приблизительному согласию с опытом и только лишь для числа эквивалентных ближайших соседей равного двум. А. Пахомов

71064. Калориметрия и термодинамика сплавов олово-цинк. Эльсен (Zur Kalorimetrie und Thermodynamik der Zinn-Zink-Legierungen. Oelsen Willy), Z. Metallkunde, 1957, **48**, № 1, 1—8 (нем.; рез. англ.)

Калориметр описанного ранее типа (РЖХим, 1957, 40553) упрощен и уменьшен. Кривая теплосодержания металла или сплава в интервале 85—550° для образца весом 50 *г* может быть снята за один опыт. Калориметр удобен также для изучения диаграмм состояния, определения теплот и энтропий смешения и свободных энергий образования расплавов. Приведен пример построения диаграммы состояния Sn-Zn и вычисления термодинамич. функций сплавов Sn-Zn различного состава из кривых теплосодержания. Калориметрич. чувствительность позволяет вычислять из опытных данных термодинамич. функции не менее точно, чем по результатам измерения э. д. с. В. Колесов

71065. К термохимии сплавов. XVII. О происхождении теплот и энтропий смешения при образовании сплавов. Кубашевский (Über die Ursache der Mischungswärmen und -entropien bei der Legierungsbildung. Zur Thermochemie von Legierungen. XVII. Kubaschewski O.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 9, 840—848 (нем.)

Устойчивость интерметаллич. фаз рассмотрена на основе простых модельных представлений. Чисто металлич. связь в сплавах является примерно аддитивной. Истинные металлы при благоприятном соотношении атомных размеров образуют обширную область смешения в твердом и особенно в жидком состояниях, причем движущей силой образования сплавов являются повышение плотности упаковки, т. е. числа «металлич. связей», и повышение степени беспорядка, т. е. энтропии смешения. Рассчитаны теплоты образования чисто металлич. соединений, напр. фаз Лавеса AB, исходя из повышения координационного числа и теплоты сублимации металла A. Ковалентная связь в металлах, в общем, ответственна за поглощение энергии при образовании сплавов. При одновременном возникновении неполярной связи теплоты смешения и избыточная энтропия двух металлов, из которых хотя бы один имеет ковалентные связи, тем более положительны, чем значительней разность геометрич. и арифметич. среднего ковалентных энергий связи компонентов. Переходные металлы, напротив, способны образовывать с элементами, занимающими от 2-го до 5-го места перед благородными газами в периодической таблице, прочные ковалентные связи, что сопровождается экзотермич. эффектом. Во многих случаях отрицательные теплоты смешения и отрицательная избыточная энтропия являются следствием частичного образования полярной связи и вклад каждого металла, будь он катионом или анионом, является примерно постоянной величиной. Ю. Третьяков

71066. Теплота растворения четыреххлористого урана и гидролиз иона U(4+). Херн, Уайт (The heat of solution of uranium tetrachloride and the hydrolysis of the uranium (IV) ion. Hearne J. A., White A. G.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2081—2085 (англ.)

Измерена при 25,0° теплота растворения безводн. UCl_4 (I) в водн. смесях HCl-LiCl при постоянной ионной силе $\mu = 2{,}0$. Излагается методика получения безводн. препарата I. Калориметрич. измерения проводились в аппаратуре, являющейся видоизменением описанной ранее (РЖХим, 1956, 29479). Построена кривая зависимости теплоты растворения от логарифма конц-ии водородных ионов в р-ре. Аналогичная кривая $\Delta H = f(\lg[H^+])$ построена с использованием величин — ΔH, вычисленных по ф-ле, основанной на современной трактовке механизма гидролиза U^{4+} в кислых р-рах (РЖХим, 1955, 16150; 1956, 74494; 1957, 34054): $\Delta H = \Delta H_S + K_H \Delta H_H / [K_H + [H^+](1 + K_c[Cl^-])] + K_c[Cl^-]\Delta H_c / (1 + K_c[Cl^-] + K_H/[H^+])$, где ΔH_S — истинная теплота растворения, K_H — константа гидролиза, K_c — константа равновесия р-ции образования иона UCl_3^+, ΔH_H — изменение энтальпии при гидролизе U^{4+}, ΔH_c— теплота образования UCl^{3+}. Установлено резкое расхождение между обеими кривыми, что авторы объясняют влиянием находящегося в р-рителе электролита на энергию сольватации I. С. Бык

71067. Теплота гидролиза тиоуксусной кислоты. Суннер, Вадсё (The heat of hydrolysis of thiolacetic acid. Sunner S., Wadsö I.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 4, 455—459 (англ.)

Из ур-ния CH_3COSH (I) + H_2O = CH_3COOH (II) + H_2S определена теплота гидролиза I $\Delta H = -0{,}64 \pm \pm 0{,}07$ *ккал/моль*. Для ускорения р-ции в калориметре проводился гидролиз I в смеси с II в р-ре HCl; при продолжительности главного периода 60—80 мин. р-ция все же не доходила до конца. Остаточное кол-во I измерялось с точностью 2% титрованием р-ра после опыта. Теплота смешения I и II определена в отдельных опытах. Вычисленное значение $\Delta H^\circ_{(обр)}$ I при 25°, равное —52,3 *ккал/моль*, на 0,8 *ккал* отличается от полученного из теплоты сгорания I (РЖХим, 1956, 6108) вследствие неточности значения $\Delta H^\circ_{(обр)}$ II. В. Колесов

71068. Теплота образования смешанных кристаллов TlCl — TlBr. Исследование при высокой температуре в дифференциальном калориметре. Нурмиа (The heat of formation of TlCl — TlBr mixed crystals. A high-temperature differential calorimetric investigation. Nurmia Matti), Suomalais, tiedeakat, toimituks., 1956, Sar. A — I, № 234, 29 pp., ill. (англ.)

В дифференциальном калориметре новой конструкции определены при 175 ± 1° теплоты растворения смешанных кристаллов TlCl — TlBr переменного состава и соответствующих механич. смесей в расплаве солей TlCl, TlBr, CuCl и CuBr, близком по составу к эвтектическому. Теплота образования смешанных кристаллов из солей выражена ур-нием $U = -50 \cdot 10^{-6}p^3 - 0{,}0714p^2 + 7{,}644p$ *кал/моль*, где p — мол.% TlCl ($16{,}66 < p < 83{,}32$). Максим. значение $U = 196$ *кал/моль* при $p = 50$ хорошо согласуется с теоретич. расчетом. В. Колесов

71069. Термохимические исследования растворов хромового ангидрида в серной кислоте. Яцимирский К. Б., Васильева В. Н., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 5, 984—987

В ранее описанном калориметре (РЖХим, 1955, 32011) при 25 ± 0,005° измерены теплоты растворения (ΔH) $K_2Cr_2O_7$ и K_2CrO_4 в р-рах H_2SO_4. ΔH $K_2Cr_2O_7$ в воде составляет в среднем 17,11 ± 0,07 *ккал/моль* и в разб. (до 20%) р-рах H_2SO_4 сохраняется постоянной независимо от конц-ии $K_2Cr_2O_7$, при увеличении конц-ии к-ты ΔH уменьшается и при переходе от 55 к 60% вес. H_2SO_4 меняет знак. ΔH K_2CrO_4 в воде 4,29±0,03 *ккал/моль*; с повышением конц-ии H_2SO_4 ΔH непрерывно уменьшается и в 25—30% H_2SO_4 меняется знак. Исходя из полученных данных, рассчитаны ΔH CrO_3 р-рах H_2SO_4; при переходе от воды к 30% р-ру H_2SO_4 ΔH увеличивается от —4,19 до —1,19 *ккал/моль*. Такое изменение является следствием эндотермич. р-ций $2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$, $Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCr_2O_7^-$, $HCr_2O_7^- + H^+ \rightleftarrows H_2Cr_2O_7$. Термохимическое исследование подтверждает вывод, сделанный на основе оптич. измерений, о характере процессов в данной области конц-ий (РЖХим, 1957, 57154). Резкое уменьшение ΔH в концентрированных р-рах H_2SO_4 от —1,16 до —5,92 *ккал/моль* в 60% к т-те указывает на экзотермич.

ХИМ

процесс в системе, приводящий к образованию хромосерной к-ты H_2CrSO_7. Л. Резницкий

71070. Термодинамическая активность свинца в жидких растворах системы свинец — серебро. Еременко В. Н., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 1, 6—12

Измерением э.д.с. (E) и температурных коэф. E восьми ячеек вида: Pb (жидк.) | $PbCl_2$, KCl + LiCl | Pb (р-р в Ag с содержанием Ag 0—56 ат.%) при 450—760° определены активности, коэф. активности, относительные парц. молярные энтальпии и энтропии Pb в жидких р-рах Pb в Ag. Метод измерений и расчетов приведен ранее (Еременко В. Н. и др., Укр. хим. ж., 1951, **17**, 658). Зависимость E от T в жидком состоянии линейна в пределах ошибок опыта (0,1 *мв*). По точкам излома на кривых $E = \varphi(T)$ найдена кривая ликвидуса, которая согласуется с литературными данными. В системе наблюдаются большие положительные отклонения от закона Рауля, что согласуется с видом кривой ликвидуса. Т-ра не влияет на значение разности теплоемкости Pb в чистом расплавленном Pb и в р-ре данного состава. В. Гейдерих

71071. Термодинамические функции двуокиси азота и азотистой кислоты. Олтшуллер (Thermodynamic functions for nitrogen dioxide and nitrous acid. Altshuller A. P.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 2, 251—253 (англ.)

На основании литературных данных в приближении жесткого ротатора — гармонич. осциллятора вычислены и табулированы термодинамич. функции в стандартном состоянии NO_2 (I) (в интервале 100—1500° K), *транс*-HNO_2 (II), *цис*-HNO_2 (III) и равновесной смеси II и III (IV) (100—1000° K). Значения $C_p{}^0$, $(H^0-H_0{}^0)/T$, $(-F^0-H_0{}^0)/T$ и S^0 (*кал/град моль*) при $T = 298,16°$ K соответственно равны: для I 8,87; 8,18; 49,14; 57,32; для II 11,00; 8,90; 50,64; 59,54; для III 10,84; 8,84; 50,73; 59,57; для IV 10,95; 8,88; 52,05; 60,93. В интервале 200—1500° K вычислены и табулированы значения — $(H^0-H_0{}^0)/T$, $(F^0-H_0{}^0)/T$, ΔH^0, ΔF^0, lg K и K для р-ций $NO + {}^1/_2 O_2 \rightleftarrows NO_2$ (1) и $NO + O_3 \rightleftarrows NO_2 + O_2$ (2). Для (1) $\Delta F_0{}^0 = -12,715$, $\Delta H^0_{298,16} = -13,5$, $\Delta F^0_{298,16} = -8,282$; для (2) $\Delta H_0{}^0 = -47,35$, $\Delta H^0_{298,16} = -47,51$, $\Delta H^0_{298,16} = -47,17$ *ккал/моль*. По значениям ΔE и ΔS для равновесия II $\rightleftarrows$ III вычислены отношения конц-ий II : III. М. Карапетьянц

71072. Термодинамические свойства *н*-гексана. Уибер (Thermodynamic properties of *n*-hexane. Weber James H.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 4, 514—517 (англ.)

Рассчитаны энтальпия и энтропия *н*-гексана в интервале 0°—280° и давл. до 40 *атм*. Результаты расчета сведены в таблицы. Ю. Третьяков

71073. Термодинамические свойства ацетона. Пеннингтон, Коби (The thermodynamic properties of acetone. Pennington Robert E., Kobe Kenneth A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 300—305 (англ.)

В ранее описанном калориметре (РЖХим, 1956, 15543) измерены теплота испарения ΔH_v и теплоемкость C_p ацетона (чистота 99,7%). ΔH_v определены в интервале 300,42—345,03° K (от $^1/_3$ до $^5/_3$ *атм*) с погрешностью $\leqslant 0,1\%$ и представлены ур-нием ΔH_v (*кал/моль*) $= 938,7\,(508,7 - T)^{0,386}$; в т. кип. $\Delta H_v = 6952$ *кал/моль*. Значения C_p измерены в интервале 338,2—439,2° K ($^1/_3$—$^5/_3$ *атм*) с погрешностью $\leqslant 0,2\%$. Найденные величины использованы для вычисления значений $C_p{}^0$, второго вириального коэф. и параметров потенциальной функции Штокмайера. На основании литературных данных вычислены значения произведения основных моментов инерции ($1,532 \cdot 10^{-114}$ *г³см⁶*) и приведенного момента инерции внутреннего вращения ($5,062 \cdot 10^{-40}$ *гсм²*), оценен барьер внутреннего вращения (~ 1000 *кал/моль*) и рассчитаны параметры эмпирич. поправочной функции на ангармоничность ($\nu = 700$ *см⁻¹*, $Z = 0,226$ (*кал градмоль*). В интервале от 0° до 1500° K (0; 273,15; 298,15; 300—1500°; шаг 100°) вычислены и табулированы функции $(F^0-H_0{}^0)/T$, $(H^0-H_0{}^0)/T$, $H^0-H_0{}^0$, S^0, $C_p{}^0$, $\Delta H_f{}^0$, $\Delta F_f{}^0$ и lg K. При 298,15° K их значения соответственно равны: —57,45 *кал/град*; 13,04 *кал/град*; 3,889 *ккал*; 70,49 энтр. ед.; 17,00 *кал/град*; —51,72 *ккал*; —36,30 *ккал*; 26,61. Для жидкого ацетона $S_{298,15} = 47,82$ энтр. ед. М. Карапетьянц

71074. Термодинамический анализ процессов термокаталитического превращения высокомолекулярных углеводородов метанового ряда. Андреев П. Ф., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 2, 302—305

На основании температурной зависимости изобарного потенциала образования $\Delta Z° = A + BT$ различных рядов углеводородов показана возможность ароматизации высших *н*-алканов (начиная примерно с эйкозана), являющейся одним из вероятных путем превращения углеводородов нефти. Отмечено, что этот процесс не связан с обязательным прохождением промежуточной стадии образования алкенов. Результаты расчета согласуются с эксперим. данными А. Ф. Добрянского и др. по термокаталитич. превращениям углеводородов над алюмосиликатами. М. Карапетьянц

71075. Термодинамика бинарных систем, содержащих амины. Часть 3. Корреляция термодинамических функций с фазовыми диаграммами. Копп, Эверетт (Thermodynamics of binary systems containing amines. Part 3. Correlation of thermodynamic functions and phase diagrams. Copp J. L., Everett D. H.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 1, 9—18 (англ.)

С общей термодинамич. точки зрения рассмотрено расслаивание в бинарных жидких системах. Сформулированы условия устойчивости и крит. условия с использованием функции «избыточной свободной энергии смешения» g^E. Геометрически интерпретированы фазовые отношения при различных формах зависимости $\partial^2 g^E/\partial x^2$ от x. Проиллюстрирован случай замкнутой кривой взаимной растворимости. Эксперим. данные выражены ур-нием $g^E/RT = A(T)x(1-x) + \Phi(x)$, где Φ — функция, приблизительно одинаковая для сходных систем и почти не зависящая от т-ры; $A(T)$ — функция, характерная для каждой системы. Приведены расчеты Φ и A из эксперим. данных. Даны примеры предвычисления координат крит. точки на кривой взаимной растворимости. Рассмотрены возможные причины отклонения рассчитанных величин от эксперим. данных. Указана также возможность и приведен пример предсказания фазовой диаграммы. Получены новые данные для систем вода — метилдиэтиламин и вода — триэтиламин. Часть 2 см. РЖХим, 1956, 64472. Ю. Варшавский

71076. Коррелирование данных по давлению пара и других физических свойств. Отмер, Морер, Молинари, Ковальский (Correlating vapor pressures and other physical properties. Othmer Donald F., Maurer Paul W., Molinary Charles J., Kowalski Ronald C.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, 125—137 (англ.)

На основании опубликованной ранее работы (Othmer D. F., Industr. and Engng Chem., 1940, **32**, 841) предложен метод вычисления давления пара и связанных с ним физ. свойств по ф-ле $y = mx + C$, где $y = \lg P$ (P — давление пара исследуемого в-ва), $x = \lg P_1$ (P_1 — давление пара в-ва, принимаемого в качестве стандарта), $m = L/L_1$ (L и L_1 — скрытые теплоты испарения исследуемого и стандартного в-в) и C — константа. Дана таблица со значениями $\lg P_1$ и L_1 для во-

ды (принятой в качестве стандартного в-ва) в интервале 0°—350°. Приведена сводная таблица со значениями *m* и *C* для 500 органич. соединений, включающих: углеводороды, галогенированные углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, к-ты, азотсодержащие соединения, фенолы и металлорганич. соединения. Исходя из характера зависимости между давлением пара и другими физ. свойствами в-ва, на основании предложенной основной ф-лы вычислены и приведены в таблицах: 1) парц. давления в водн. р-рах NH_3, HCl, HNO_3, SO_2 и парц. давление SO_3 над дымящейся H_2SO_4, 2) константы Генри для C_2H_2, Br_2, CO_2, CO, C_2H_6, C_2H_4, H_2S, NO, C_3H_6, 3) парц. давления адсорбированных на древесном угле ацетона, метилэтилкетона, метилизобутилкетона, метанола, диэтилового эфира и сероуглерода, 4) давление пара над водн. р-рами NaOH, NaCl и сахарозы. Построена общая номограмма, позволяющая определять давление пара, скрытую теплоту испарения и другие, связанные с давлением пара, характеристики в-ва. С. Бык

71077. **Новая методика изучения процесса сублимации металлов. Корнев Ю. В., Зубковский С. Л.,** Атомн. энергия, 1957, № 4, 352—356

Предложен метод определения теплоты сублимации металлов с помощью радиоактивных изотопов. В работе применялся изотоп Cr^{51}, вводившийся в металл сплавлением. Равномерность его распределения контролировалась с помощью авторадиографии. Подробно описаны методика и аппаратура. Определялась скорость истечения насыщ. пара из малого отверстия в вакуум путем измерения радиоактивности (*y*) мишени при 1624, 1669 и 1692° К; показания счетчика снимались каждую минуту. Из полученной линейной зависимости от времени $y = A + BT$ найдены коэф. *A* и *B* для указанных т-р. Значения давления пара *P* выражаются в относительных единицах через произведение $BT^{1/2}$. Построен график зависимости $\lg P = f(1/T)$. Теплота сублимации рассчитывалась по ф-ле $\Delta H = R(\ln P_1 - \ln P_2)/(1/T_2 - 1/T_1)$. Авторы указывают на возможность контроля указанным методом процесса конденсации во времени, а также изучения процессов диффузии в металлах и сплавах. А. Золотаревский

71078. **Опыты по вакуумной дистилляции нежелезных металлов и сплавов. Часть I. Спендлав** (Versuche über die Vakuumdestillation von Nichteisen-Metallen und -Legierungen. I. Teil. Spendlove Max J.), Vakuum-Technik, 1957, 6, № 1, 15—18 (нем.)

Рассматриваются общие вопросы, связанные с испарением жидкостей, металлов и сплавов. По значениям свободных энергий испарения (Kelley K. K. Bureau of Mines Bulletin 383, p. 28) рассчитано давление пара *p* ряда металлов и построены кривые зависимости *p* от т-ры. Н. Афонский

71079. **Давление пара некоторых органических веществ при низкой температуре. Милацца** (Tensioni di vapore di alcune sostanze organiche a bassa temperatura. Milazzo Giulio), Ann. chimica, 1956, 46, № 12, 1105—1111 (итал.)

Измерены давления пара при низких т-рах и даны эмпирич. ф-лы, удовлетворяющие эксперим. данным для следующих в-в (в скобках т-ра в °К): бензола (твердый) (195,18 — 273,07°К) $\lg p_{мм} = 8,90083 - 1800,248/(T - 33,617)$; толуола (210,35—293,10) $\lg p_{мм} = 6,67455 - 1253,040/(T - 58,40)$; изооктана (2,2,4-триметилпентан) (194,64—208,44) $\lg p_{мм} = 7,14316 - 1415,355/(T - 38,462)$; тиофена (твердый)(195,35—227,90) $\lg p_{мм} = 10,72243 - 2447,236/T$; тетрагидротиофена (208,32—296,72) $\lg p = 6,35072 - 1183,432/(T - 66,513)$; пропилнитрила (188,49—295,20) $\lg p_{мм} = 7,41844 - 1525,853/(T - 32,80)$; бромистого *н*-бутила (195,18—295,82) $\lg p_{мм} = 6,45854 - 1136,156/(T - 64,295)$. По эксперим. данным вычислены скрытые теплоты испарения (сублимации) исследованных в-в. С. Бык

71080. **P-T-x-фазовые диаграммы систем In-As, Ga-As и In-P. Бомгард, Схол** (The *P-T-x* phase diagrams of the systems In-As, Ga-As, and In-P. Boomgaard J. van den, Schol K.), Philips Res. Repts, 1957, 12, № 2, 127—140 (англ.)

Определены границы фазовых областей на координатной плоскости *P — T* для системы твердая фаза — жидкость — пар в случае сплавов In-As, Ga-As и In-P. Опыты проводились в двухзонной кварцевой трубке; в одном ее конце помещался As или P, а в другом In или Ga. Каждый конец нагревался независимо. Давление газовой фазы (почти чистые пары As или P) задавалось изменением т-ры конца трубки, содержащего неметалл. Определение т-ры трехфазного равновесия производилось визуально по моменту появления или исчезновения кристаллов при нагревании (охлаждении) конца трубки, содержащего металл; проводились хим. анализы твердой фазы. Определены максим. точки плавления InAs 943±3° при давлении As 0,33 *ат*, GaAs 1237 ± 3° и 0,9 *ат*, InP ~1062 ± 7° при давлении P ~60 *ат*. Построены фазовые диаграммы в координатах *P — x*. Д. Белащенко

71081. **Газообразные полимеры, образующиеся при сублимации трехокиси молибдена. Берковиц, Инграм, Чупка** (Polymeric gaseous species in the sublimation of molybdenum trioxide. Berkowitz J., Inghram Mark G., Chupka W. A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 842—846 (англ.)

Масс-спектрометрические исследования, проведенные на приборе, аналогичном ранее описанному (РЖХим, 1956, 12108), показывают, что при испарении порошкообразного MoO_3 из эффузионной Pt-камеры Кнудсена в газе находятся преимущественно Mo_3O_9, Mo_4O_{12} и Mo_5O_{15}. Из данных по давлению пара MoO_3 вычислены по ур-нию Клаузиуса — Клапейрона теплоты сублимации указанных полимеров MoO_3 соответственно (*ккал/моль*): 80,5 ± 1,5; 93,6 ± 1,6 и 105,6 ± 3,5 при 850° К; энергия полной диссоциации на атомы соответственно: 1466; 1968 и 2472 *ккал/моль*. Вычислены также величины свободной энергии и энтропии сублимации. Обсуждаются причины расхождения между результатами этой работы и других работ. Предложена схема конфигурации молекулы Mo_3O_9. Б. Анваер

71082. **Измерение давления насыщенного пара хлористого калия и парциальных давлений пара компонентов системы KCl — RbCl методом радиоактивных индикаторов. Несмеянов Ан. Н., Сазонов Л. А.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 1183—1189

Давление пара KCl и парц. давления пара компонентов системы KCl—RbCl измерены методом Кнудсена в интервале 700—950° К с применением радиоактивных изотопов K^{42} и Rb^{86}. Для давления пара KCl предложено ур-ние $\lg P$ *мм* рт. ст. $= -10906/T + 9,9607$ (750 — 900° К). Для бинарной системы KCl—RbCl, образующей непрерывный ряд твердых р-ров, даны ур-ния парц. давлений пара компонентов при различных соотношениях компонентов. Кривые парц. давлений насыщ. пара системы показывают ясно выраженное отклонение от идеальности. Вычислены для системы изменение термодинамич. потенциала (ΔZ), энтальпия смешения (ΔH), энтропия смешения ΔS, а также теплоты сублимации (ΔH_T). Авторы утверждают, что процесс испарения системы является двухстадийным и происходит через промежуточный слой молекул KCl(RbCl), адсорбированный и ориентированный определенным образом на кристалле KCl—RbCl. С. Бык

XUM

71083. **Критические давление и температура диметилоксалата. Стерн, Кэй** (The critical pressure and temperature of dimethyl oxalate. Stern S. Alexander, Kay Webster B.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 3, 374 (англ.)

Определены критические т-ра и давление $(COOCH_3)_2$. Найдено значение крит. т-ры, равное 355 ± 7°; P (крит.) = 39,3 ± 4 *атм*. С. Бык

71084. **О системах химически реагирующих компонентов в равновесии. 1. Расчет состава смеси. Кеппелер, Бауман** (Über Systeme mit chemisch reagierenden Komponenten im Gleichwicht. I. Die Berechnung der Gemischzusammensetzung. Kaeppeler H. J., Baumann G.), Astronaut. acta, 1957, **3**, № 1, 28—46 (нем.; рез. англ., франц.)

Общие соотношения статистической термодинамики применены к расчёту констант равновесия для равновесных изотермо-изохорических (т. е. когда изменение числа частиц происходит с соблюдением услович $\delta F = 0$ при дополнительных требованиях $\delta T = 0$, $\delta V = 0$, где F — свободная энергия всей системы) и изотермо-изобарических (соответственно $\delta G = 0$ при $\delta T = 0$ и $\delta P = 0$ G — энтальпия всей системы) химических реакций между идеальными газами. Показано, что задача расчета концентраций как функций давления (или плотности) и температуры сводится к решению системы нелинейных уравнений. Практически для решения этой системы целесообразно пользоваться методом Ньютона. Изложение иллюстрируется примерами. Л. Алмазов

71085. **Алгебраическое представление данных по равновесию жидкость — пар. Джонсон, Фертер** (Algebraic representation of vapor — liquid equilibrium data. Johnson A. I., Furter W. F.), Canad. J. Technol., 1957, **34**, № 7, 429—441 (англ.)

Предложен алгебраич. метод коррелирования данных по равновесию жидкость — пар в бинарных системах. Коррелирование производится при помощи ур-ния $y/(1-y) = Ax^{B+1}/(1-x)$, где y и x — содержание компонента в жидкости и паре, A и B — эмпирич. константы. Численные значения констант A и B находят по логарифмич. прямой $\lg\alpha_{21} = B\lg x_2 + \lg A$, построенной по нескольким опытным точкам (относительная летучесть $\alpha = (y/x)\cdot(1-x)/(1-y)$. Метод позволяет вычислять состав бинарного азеотропа по ф-ле $x = (1/A)^{1/B}$ Авторами проведена корреляция эксперим. равновесных данных для 57 бинарных смесей; погрешность < 1%. Метод может быть применен для инженерных расчетов бинарных смесей, не содержащих компоненты сильной полярности. В ряде случаев метод может также применяться, если молекула смеси примерно равного размера и формы, одинакового типа и степени полярности. С. Бык

71086. **Некоторые соображения в связи с соотношениями равновесия в частично смешивающихся бинарных системах. Сообщение I. Робу** (Citeva considerații asupra relațiilor de echilibru in sistemele binare parțial miscibile Nota I. Robu I. V.), Rev. chim., 1956, **7**, № 12, 681—689 (рум.; рез. русск., нем.)

На основе термодинамич. анализа бинарных систем с расслаиванием выведены новые соотношения, касающиеся растворимости в этих системах. Одним из применений выведенных соотношений является приводимый метод определения всей кривой взаимной растворимости при двух т-рах. Теоретически выводится и экспериментально подтверждается, что нормальная т-ра кипения азеотропа вода — анилин равна 99°, а не 75°, как это указывается в литературе. Резюме автора

71087. **Спектрофотометрическое изучение равновесия $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^-$. Дейвис, Пру** (A spectrophotometric study of the equilibrium $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^-$. Davies W. G., Prue J. E.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 8, 1045—1051 (англ.)

Обсуждаются ошибки прецизионной спектрофотометрии и предлагается метод для уменьшения их влияния. Этот метод был применен к измерению равновесия $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^-$. Константы равновесия равны $3{,}0_3\cdot10^{-2}$ *моль/л* при 25° и $2{,}6_5\cdot10^{-2}$ *моль/л* при 20°. Резюме автора

71088. **Данные по равновесию жидкость — пар для систем метанол — толуол и *н*-пропанол — толуол. Лу** (Vapor-liquid equilibrium data for systems methanol — toluene and *n*-propanol — toluene. Lu Benjamin C.-Y.), Canad. J. Technol., 1957, **34**, № 7, 468—472 (англ.)

Равновесие жидкость — пар в бинарных системах метанол (I) — толуол (II) и *н*-пропанол (III) — II исследовано при атмосферном давлении. Измерения проводились в приборе Кольбурна. Состав равновесных фаз определялся рефрактометрически. Азеотропная смесь системы I—II содержит 0,875 мол. доли I при т. кип. 63,6°; бинарный азеотроп системы III — II содержит 0,620 мол. доли III при т. кип. 92,6°. Построены кривые «$y - x$», вычислены коэф. активности. Проверено термодинамич. соответствие эксперим. данных по методу Редлиха и Кистера; расхождение не превышает 6%. С. Бык

71089. **Фазовые соотношения в трехкомпонентной жидкой системе CO_2—H_2O—C_2H_5OH при высоких давлениях. Бакер, Андерсон** (Some phase relationships in the three — component liquid system CO_2—H_2O—C_2H_5OH at high pressures. Baker Louis C. W., Anderson Thomas F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2071—2074 (англ.)

Равновесие жидкость — жидкость в системе CO_2—H_2O—C_2H_5OH исследовано в температурном интервале 10—50° от давления паров соответствующих смесей до 200 *ат*. Описаны аппаратура и методика проведения опытов. Построена фазовая диаграмма системы, охватывающая область существования одной жидкой фазы, область существования двух жидких фаз и область существования одной или двух жидких фаз в зависимости от P и T. Построено семейство кривых, выражающих зависимость между давлением и т-рой появления жидких фаз для смесей с различным содержанием CO_2, но с постоянным соотношением $C_2H_5OH : H_2O$. Для таких смесей повышение изобарной т-ры вначале вызывает увеличение, а затем уменьшение размеров области, в которой существует только одна жидкая фаза. Т-ра, при которой область существования одной жидкой фазы максимальна по своей площади, увеличивается с повышением давления в системе и уменьшается с увеличением мол. отношения $C_2H_5OH : H_2O$; этот эффект авторы связывают с влиянием т-ры на степень мол. ассоциации в системе. С. Бык

71090. **Растворимость и распределение карбоновых кислот, спиртов, аминов и кетонов между водой и бензолом. Тальявини, Бьянкани** (Miscibilità e ripartizione di acidi carbossilici, alcoli, ammine e chetoni fra acqua e benzene. Tagliavini Giuseppe, Biancana Manfredo), Atti Soc. natur. e mat. Modena, 1954—1955 (1956), 85—86, 102—108 (итал.)

Краткий обзор данных по равновесию жидкость — жидкость в тройных системах, включающих кроме бензола и воды следующий третий компонент: к-ты — уксусная, пропионовая, изомасляная, броммасляная и масляная; фенол, морфолин, ацетон, триметиламин, пиридин; спирты — метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый, *н*-бутиловый, изобутиловый, третичный бутиловый; этилизовалериановый эфир. С. Бык

71091. **К теории эйнштейновской конденсации. Мюнстер** (Zur Theorie der Einstein-Kondensation. Münster A.), Z. Phys., 1956, **144**, № 1—3, 197—213 (нем.)

В рамках развиваемой автором статистич. теории фазовых превращений (Z. Naturforsch., 1951, **6a**, 139; Comptes Rendus 2-e Réunion. «Changements de Phases», Paris, 1952; РЖХим, 1955, 20742) рассматривается бозе-эйнштейновская конденсация. Автор приходит к выводу, что в трехмерном случае конденсация Бозе — Эйнштейна представляет собой аномальный переход 1-го рода, по предложенной ранее терминологии (Mayer J. E., Streeter S. F., J. Chem. Phys., 1939, **7**, 1039); этот переход характеризуется, в частности, тем, что сосуществующие фазы имеют равные плотности энтропии и энергии и что граница квазигетерогенной области совпадает с границей поля состояний. Отмечены некоторые особенности систем с n степенями свободы. В. Цукерман

71092. О фазовых переходах. Фишер (On phase transformations. Fischer Gaston), Amer. J. Phys., 1957, **25**, № 2, 100—108 (англ.)

Предлагаются следующие определения, относящиеся к однокомпонентной системе. Фазовый переход в точке $T_{кр}$, $y_{k\,кр}$ называется переходом 1-го рода, если $G_A(T_{кр}, y_{k\,кр}) = G_B(T_{кр}, y_{k\,кр})$, $S_A(T_{кр}, y_{k\,кр}) \neq S_B(T_{кр}, y_{k\,кр})$, $(x_{k\,кр})_A \neq (x_{k\,кр})_B$. Переход называется переходом 2-го рода, если $G_A(T_{кр}, y_{k\,кр}) = G_B(T_{кр}, y_{k\,кр})$, $S_{A\,кр}$, $S_{B\,кр.}(x_{k\,кр})_A = (x_{k\,кр})_B$, и выполняется по крайней мере одно из следующих неравенств: $\partial S_A / \partial T \neq \partial S_B / \partial T$, $\partial (x_k)_A / \partial T \neq \partial (x_k)_B / \partial T$, $\partial (x_k)_A / \partial y_1 \neq \partial (x_k)_B / \partial y_1$. Здесь G — термодинамич. потенциал Гиббса, x_k и y_k — термодинамически сопряженные величины, так что $dG = -SdT - \Sigma_k x_k dy_k$. Индексы A и B относятся к фазам. Л. Малкин

71093. Дифференциальные уравнения фазовых превращений. Мохнаткин М. П., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2825—2826

Дифференцирование условия равновесия фаз $\Delta\varphi(T, P) \equiv 0$ (φ — уд. термодинамич. потенциалы в-ва в различных фазах) по т-ре приводит к системе ур-ний $(\Delta\varphi)' = 0$, $(\Delta\varphi)'' = 0$ и т. д. (левые части — полные производные по т-ре). Первое дает ур-ние Клапейрона—Клаузиуса, а второе приводит (без использования гипотезы Эренфеста $\Delta\varphi_T = 0, \Delta\varphi_P = 0$) к ур-ниям теории фазовых переходов второго рода: $\Delta C_P = T(\Delta\alpha)^2/\Delta\beta$, $dP/dT = (\Delta C_P / T\Delta\beta)^{1/2}$, где $\alpha = (dv/dT)_P$, $\beta = -(dv/dP)_T$. В. Урбах

71094. Фазовые переходы и критические явления в анизотропных фазах. Семенченко В. К., Кристаллография, 1957, **2**, № 1, 145—152

Развито представление об области пониженной устойчивости в закритич. части фазовых диаграмм $X_i - x_i$ (X_i — обобщенные силы, x_i — термодинамич. координаты). Границы этой области определяются кривой («квазиспинодаль»), задаваемой ур-нием $(\partial^2 X_i / \partial x_i^2)_{X_j} = 0$ при $(\partial X_i / \partial x_i)_{X_j} \neq 0$. Рассмотрены некоторые особенности закритич. переходов. Приложение общей теории к анизотропным средам приводит к возможности существования фазовых переходов, при которых свойства кристалла скачкообразно изменяются только для некоторых компонент деформаций и диэлектрич. или магнитной проницаемости («тензорные фазовые переходы»). Проанализированный эксперим. материал (для $\alpha - \beta$-перехода кварца) подтверждает возможность непрерывных переходов между двумя анизотропными фазами (критич. или закритич. переходы). В. Урбах

71095. К теории фазовых явлений в титанате бария. Холоденко Л. П., Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **31**, № 6, 1034—1045 (рез. англ.)

Указано, что гистерезисные явления и поведение диэлектрич. проницаемости ε вблизи точек перехода $BaTiO_3$ можно объяснить, если учесть, что метастабильные состояния могут быть практически стабильными из-за большого времени релаксации (τ). Предполагается, что в разложении термодинамич. потенциала Ф по степеням компонент поляризации только коэф. при шестых степенях (γ_1, γ_2, γ_3) постоянны, а коэф. при четвертых степенях (β_1, β_2, β_3) и при $P^2(\alpha)$ зависят от т-ры (в принятом приближении линейно); зависимостью от давления пренебрегается. Найдены условия минимума Ф для каждой из фаз. Рассчитана ширина области температурного гистерезиса для каждого перехода. Выяснен характер температурной зависимости ε вблизи точек превращения (наличие или отсутствие особенности). Получены выражения для констант, определяющих разложение Ф, через величины, легко доступные измерению (ε, P и т-ры перехода). Даны выражения для скрытых теплот, скачков теплоемкости и адиабатич. ε через указанные константы. Получена оценка $\bar{\tau}$ путем учета флуктуаций; для перехода из куб. в тетрагон. фазу при $T - T_0 \sim 10^{-3}$ град. $\ln \bar{\tau} \sim 10^5$, так что $\bar{\tau}$ практически бесконечно. В. Урбах

71096. О соотношении между метастабильными состояниями и фазовыми переходами высших порядков. Токштейн (The relation between metastable states and higher-order phase transitions. Tockstein A.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 14—21 (англ.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 18473.

71097. О «молекулярном полиморфизме». Растворы нафталина в толуоле. Феррони, Габриэлли, Микели (Dal «polimorfismo molecolare» Soluzioni di naftalina in toluolo. Ferroni Enzo, Gabrielli Gabriella, Micheli Carla), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, **21**, № 1—2, 100—103 (итал.)

Авторы исследовали 20, 10, 4 и 2%-ные р-ры нафталина в толуоле в интервале т-р 40—85° и нашли, что при 80° (т. пл. нафталина) всегда, независимо от конц-ии р-ров, наблюдается максимум поверхностного натяжения. Н. Туркевич

71098. О стабильности перпендикулярных зон плавления. Хейванг (Zur Stabilität senkrechter Schmelzzonen. Heywang W.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 3, 238—243 (нем.)

Теоретически изучены условия стабильности вертикальных зон плавления при тигельной и бестигельной плавках. При отсутствии электромагнитных сил в стационарном состоянии форма поверхности зоны плавления определяется равновесием поверхностного натяжения и гидростатич. внутреннего давления, зависящего от граничных условий. При значительной разнице верхнего и нижнего радиусов стержня (при тигельном плавлении) возникает примерно горизонтальная область на поверхности жидкости, благодаря чему внутреннее давление возрастает и максим. длина зоны плавления с хорошим приближением может рассматриваться как линейная функция радиуса стержня. При одинаковом верхнем и нижнем радиусе стержня различными методами приближения получено представление об области существования стабильных зон плавления в зависимости от радиуса стержня. Максим. длина зоны плавления для очень толстых стержней при различных и одинаковых верхнем и нижнем радиусах не существенно отличается друг от друга. Ю. Третьяков

71099. Измерения диэлектрической проницаемости при фазовых переходах пальмитата натрия. Уэрт, Уэлман (Phase transitions in sodium palmitate by dielectric constant measurements. Wirth Henry E.,

XUM

Wellman William W.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 921—923 (англ.)

Измерения диэлектрической проницаемости индивидуального безводного пальмитата натрия в зависимости от температуры показали отсутствие «генотипического» перехода, впервые сообщавшегося в работах Тиссена и сотр. (Z. phys. Chem., 1932, **B19**, 299; там же, 1935, **A174**, 335). Образец пальмитата натрия, содержащий 5% пальмитиновой кислоты, показал изменение диэлектрической проницаемости в области «генотипического» перехода. Авторы заключают, что «генотипический» переход в пальмитате натрия обусловлен присутствием некоторого количества примеси пальмитиновой кислоты в образце, употреблявшимся в работе Тиссена. Отчетливые изменения диэлектрической проницаемости при нагревании безводного пальмитата натрия связаны с переходами фаз: из кристаллической в предвосковую при 117,8°, из предвосковой в восковую при 137°, из восковой в супервосковую при 162° и из супервосковой в предпросвечивающую при 206°.

И. Нечитайло

71100. Аналитические исследования по частичному изоморфизму смешанных систем. О зависимости количества компонентов внедрения от условий кристаллизации. Линденберг (Analytische Untersuchungen an partiell-isomorphen Mischsystemen. Über die Abhängigkeit der Gastkomponenten-Menge von den Kristallisationsbedingungen. Lindenberg Werner), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 8, 447—452 (нем.)

Аналитически и колориметрически исследованы смешанные системы в отношении зависимости кол-ва компонента внедрения от условий кристаллизации. При кристаллизации без размешивания для систем NH_4Cl (I) — $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (II), I — $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ (III) кривые зависимости кол-ва компонентов внедрения II и соответственно III в твердых р-рах от конц-ии исходных р-ров I проходят через максимум. Для систем фталевая к-та (IV) — метиловый красный, IV — фуксин, IV — кристалл фиолетовый, IV — хлорид метиленового голубого (V) и $Ba(NO_3)_2$ (VI) — V кривые понижаются с ростом конц-ии IV и соответственно VI. В системах $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ — I, $NiCl_2 \cdot 2H_2O$ — I и I — $FeCl_2 \cdot H_2O$ кривые плавно повышаются. При условии размешивания скорость кристаллизации в среднем повышается. Полученные результаты качественно объясняются исходя из представлений об образовании частично изоморфных систем.

И. Верещетина

71101. Система золото — рений. Немец (Układ złoto — ren. Niemiec J.), Roczn. chem., 1956, **30**, № 2, 619—620 (польск.; рез. англ.)

Исследована система Au—Re рентгенографическим, микроскопическим и спектральным методами. Найдено, что Re не растворяется в расплавленном и твердом Au.

A. Hulanicki

71102. К исследованию фазовой диаграммы системы цирконий — бор. I. Об образовании твердого раствора бора в цирконии. Эпельбаум В. А., Гуревич М. А., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 3, 708—711 (рез. англ.)

Исследована рентгенографически и химически система бор — цирконий в области 1—20 ат.% B. Чистота исходных Zr 99,6%, B — 99,5%. Образцы в виде прессованных штабиков подвергались нагреву при 1150—1900° и давл. 10^{-3} *мм* рт. ст. Показано образование твердого р-ра B в гексагональном α-Zr, содержащем до ~2 ат.% B, сопровождающееся увеличением параметров решетки Zr от *a* 3,232, *c* 5,140 A до *a* 3,253, *c* 5,191 A в отличие от данных, приведенных в литературе (Posta B., Glaser F., J. Chem. Phys., 1952, **20**, № 2, 1050).

А. Золотаревский

71103. Исследование системы литий — углерод. Фёдоров П. И., Су Мянь-цзэн (鋰-碳體系的研究. 費多洛夫 П. И.，蘇勉曾），化學學報，Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, **23**, № 1, 30—39 (кит.; рез. русск.)

Методом термич. анализа исследована диаграмма состояния системы Li—C на участке между Li и Li_2C_2. Приготовление сплавов и снятие кривых охлаждения производились в атмосфере Ar. Li с Li_2C_2 образуют эвтектику с содержанием C < 1 ат. % и т-рой плавления 165°. По точкам кипения определены давление пара Li и сплавов с содержанием C до 15 ат.% при т-рах 790—950°. По полученным изобарам ориентировочно дана линия ликвидуса в области более высоких т-р. Данные термич. анализа и рентгенографич. исследования указывают на существование нескольких полиморфных модификаций карбида лития с т-рами превращения ~ 410, 440 и 560°.

А. Золотаревский

71104. A_5B-фазы типа Cu_5Ca и фазы Лавеса в системах стронция с палладием, платиной, родием и иридием. Хёйман, Книпмейер (A_5B-Phasen vom Typ Cu_5Ca und Lavesphasen in den Systemen des Strontiums mit Palladium, Platin Rhodium und Iridium. Heumann Th., Kniepmeyer M.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 3-4, 191—204 (нем.)

Исследованы микроскопически и рентгенографически бинарные системы Sr с Pd, Pt, Rh и Ir в области высоких содержаний благородного металла. В указанных 4 системах образуются фазы Лавеса типа Cu_2Mg. Кроме того, Sr образует соединение Pd_5Sr, плавящееся конгруэнтно, и Pt_5Sr, плавящееся инконгруэнтно. Уже у Pt тенденция к образованию фазы A_5B заметно понижена, Rh и Ir не образуют соединений этого типа.

А. Золотаревский

71105. Определение pH начала осаждения и произведения растворимости гидроокиси хрома полярографическим методом. Коваленко П. Н., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 6, 801—804

Полярографическим методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 10033), установлено, что pH начала осаждения $Cr(OH)_3$ зависит от начальной конц-ии соли Cr. С увеличением содержания Cr в р-ре pH начала осаждения уменьшается; значение pH для $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ н. р-ра 3,7, для $5 \cdot 10^{-3}$ н. 3,9 и для $2 \cdot 10^{-3}$ н. 4,15. Произведение растворимости $Cr(OH)_3$ при 22° найдено равным $6{,}31 \cdot 10^{-31}$; с повышением т-ры оно незначительно увеличивается.

Ю. Заверняев

71106. Растворимость некоторых соединений полония. Багналл, Фриман (Solubility of some polonium compounds. Bagnall K. W., Freeman J. H.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2161—2163 (англ.)

Исследована растворимость гидроокиси Po в 0,26—1,73 н. р-рах KOH. Процесс растворения описывается р-цией: $PoO(OH)_2 + 2KOH \rightleftarrows K_2PoO_3 + 2H_2O$. Вычислена константа равновесия $K_c = [K_2PoO_3]/[KOH]^2 = (8{,}2 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-5}$. Отмечается, что гидроокись Po обладает более слабыми кислотными свойствами, чем теллуристая к-та. Исследована растворимость ацетата и цианида Po в CH_3COOH и KCN (в широком интервале конц-ий) и растворимость формиатов, оксалатов и виннокислых солей Po в соответствующих слабых к-тах.

С. Бык

71107. Физико-химическое исследование антимонидов кобальта. Дудкин Л. Д., Абрикосов Н. Х., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 9, 2096—2105

Исследована диаграмма состояния системы Co—Sb в области 50—100 ат.% Sb. Изучением микроструктуры сплавов выявлено новое соединение состава $CoSb_3$ (I) (ε-фаза), образующееся по перитектич. р-ции δ + (жидк.) ⇄ ε при 859°. Для выяснения характера кристаллизации I и уточнения т-р фазовых превращений в исследуемой части системы был проведен простой и дифференциальный термич. анализ равновесных образ-

цов. Рентгеновским анализом установлено, что I обладает структурой типа скуттерудита и ковалентной связью Sb—Sb и Co—Sb в кристаллич. решетке. Измерение электропроводности, термо- э.д.с. и теплопроводности показало преимущественно металлич. свойства CoSb и широкую область твердых р-ров на основе этого соединения. $CoSb_2$ (δ-фаза) и I являются полупроводниками с энергией активации собственных носителей тока соответственно 0,2 и 0,5 *эв*; областей твердых р-ров на основе этих соединений не обнаружено. Подвижность электронов в I равна 290 *см*^{2} в сек. Решеточная теплопроводность I равна $12{,}3\cdot10^{-3}$, δ-фазы $11\cdot10^{-3}$ *кал/град см сек.* А. Золотаревский

71108. Взаимодействие в системе $3CaCl_2 + 2K_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6KCl$. Палкин А. П., Остроумов В. В., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 40, 3—10

Визуально-политермическим методом исследована система K, Ca ‖ Cl, PO_4. Определены т-ра плавления K_3PO_4 (I) и т-ра плавления Na_3PO_4, равные 1528 и 1500° соответственно. Исправлены данные Амадори по системе I — KCl (II), представляющей простую эвтектику при 742° и 21 мол.% I. Поля кристаллизации $CaCl_2$, I и II чрезвычайно малы, и 99,9% поверхности ликвидуса занято полем кристаллизации $Ca_3(PO_4)_2$. Система является необратимо-взаимной и относится к типу сингулярных систем. Л. Резницкий

71109. Изучение системы, содержащей UO_3 и CO_2. Блейк, Колман, Браун, Хилл, Лоури, Шмитт (Studies in the carbonate — uranium system. Blake C. A., Coleman C. F., Brown K. B., Hill D. G., Lowrie R. S., Schmitt J. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 5978—5983 (англ.)

Исследована часть фазовой диаграммы четверной системы $UO_3—Na_2O—CO_2—H_2O$ при 26°. Определена растворимость UO_2CO_3 в р-рах Na_2CO_3 и растворимость $Na_4UO_2(CO_3)_3$ в р-рах Na_2CO_3 и р-рах других солей. На основании данных о растворимости и спектрофотометрич. исследований установлено существование комплексных ионов $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, а также комплексного иона с мол. отношением $CO_2 : U = 0{,}5$. Е. Бруйле

71110. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 11. Термическая характеристика твердых фаз системы $LiOH—H_2O_2—H_2O$. Макаров С. З., Добрынина Т. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 3, 294—298

Пергидраты перекиси лития состава $Li_2O_2\cdot H_2O_2\cdot 2H_2O$ (I) и $Li_2O_2\cdot 2H_2O$ (II) изучены методом термич. анализа. Кривая нагревания I характеризуется двумя эндотермич. эффектами, начинающимися при 85 и 310°. В интервале 150—170° I переходит в Li_2O_2, теряя H_2O_2 и H_2O одновременно. Кривая нагревания впервые полученного II после небольшого эндотермич. эффекта, начинающегося при 40°, характеризуется большим экзотермич. эффектом с повышением т-ры до 95—100°, связанным с переходом II в $Li_2O_2\cdot H_2O_2\cdot H_2O$. II при комнатной т-ре неустойчив и полностью разлагается до р-ра LiOH. Сообщение 10 см. РЖХим, 1057, 381. Л. Антонов

71111. О растворимости мышьяковистокислых солей. Чухланцев В. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 1190—1193

Приводятся найденные значения растворимости арсенитов Ag, Zn, Cd, Ni, Co и Pb в р-рах HNO_3, H_2SO_4 и HCl в области pH 2—3. Произведения растворимости ряда арсенитов определены с применением радиоактивных индикаторов. При 20° произведение растворимости арсенита Ag $1{,}1\cdot10^{-17}$, арсенита Co $2{,}2\cdot10^{-20}$, арсенита Zn $2{,}8\cdot10^{-20}$. Резюме автора

71112. Исследование водных тройных систем, содержащих хлорид бериллия и хлориды магния, цинка, кадмия и ртути. Блидин В. П., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 1149—1153

Растворимость в тройных системах $BeCl_2—MgCl_2—H_2O$, $BeCl_2—ZnCl_2—H_2O$, $BeCl_2—CdCl_2—H_2O$, $BeCl_2—HgCl_2—H_2O$ исследована при 25°. Показано отсутствие соединений и твердых р-ров. В системе $BeCl_2—HgCl_2—H_2O$ найдено аномальное повышение растворимости $HgCl_2$ от 6,92 до 64,50 вес. %. С. Бык

71113. Водная взаимная система из хлорнокислых и азотнокислых солей аммония и калия при 25°. Карпаухов А. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 915—927

Изучена растворимость тройной взаимной системы из хлорнокислых и азотнокислых солей калия (I, II) и аммония (III, IV). Исследованы тройные системы, входящие во взаимную: II — IV — H_2O (V), III — IV — V, I — III — V, II — I — V. В этих системах констатировано присутствие хим. соединения $3KNO_3\cdot NH_4NO_3$ (VI) и твердых р-ров, образованных указанными солями, а также соединений VI с II и IV. Полученное двойное соединение VI резко отличается по кристаллич. форме от исходных солей. Автор рекомендует его как ценное удобрение, имеющее, наряду с калием, аммиачный и нитратный азот. Изотермы растворимости систем IV — III — V и II — I — V при 25° характеризуются выделением непрерывных твердых р-ров. Приведены таблицы данных и диаграммы состояния изученных систем. О. Домбровская

71114. Исследование взаимодействия хлоридов цинка, свинца и кадмия в расплавах. Глистенко Н. И., Бурлакова Т. И., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 40, 17—22

Визуальным методом термич. анализа исследована диаграмма плавкости тройной системы $ZnCl_2$(I)—$CdCl_2$ (II) — $PbCl_2$ (III). Для некоторых точек были сняты кривые охлаждения на саморегистрирующем пирометре Н. С. Курнакова. Исследование системы проводилось методом тройных разрезов. Всего исследовано 13 внутренних лучевых разрезов. Методом проектирования переходных точек тройных разрезов на стороны концентрационного треугольника; найдено, что тройная эвтектика отвечает составу 75% I, 9% II и 16% III с т-рой кристаллизации 259°. Поверхность ликвидуса состоит из 3 полей кристаллизации; поле кристаллизации II составляет ~ 68% поверхности концентрационного треугольника. Изученная система относится к типу, где 2 граневые бинарные системы дают эвтектику, а 3-я (I—III) дает твердые р-ры. А. Золотаревский

71115. Растворимость сульфата натрия в присутствии сульфата магния при высоких температурах. Гавриш М. Л., Галинкер И. С., Зап. Харьковск. с.-х. ин-та, 1957, 14(51), 29—31

С целью выяснения возможности отделения от Na_2SO_4 (I) примеси $MgSO_4$ (II) изучена система I — II — H_2O в интервале т-р до 300°. Присутствие более растворимого I не приводит к уменьшению растворимости II. За счет подогрева р-ра до 295° отделить I от II нельзя. Авторы считают, что при высоких т-рах в водн. р-рах начинает сказываться подобие с расплавленными солевыми системами, где наблюдается взаимная растворимость солей. Л. Резницкий

71116. Растворимость в системе $Na_2S—Na_2SO_4—H_2O$. Беремжанов Б. А., Пронина Г. Г., Уч. зап. Казахск. ун-та, 1956, 22, 30—32

Методом растворимости изучено равновесие в системе Na_2S(I)—Na_2SO_4(II)—H_2O при 30—90°. При всех т-рах с увеличением конц-ии I в р-ре растворимость II уменьшается. Конц-ия II в системе понижается с повышением т-ры. Для получения конц. щелоков I с миним. содержанием II авторы рекомендуют работать при т-рах пульпы не ниже 80—90°. При этих условиях

XUM

возможно получение щелока, содержащего I 32,4—35.5 и II $<$ 0,5—0,8 вес. %. Ю. Заверняев

71117. **Тройная система вода — карбонат калия — гидрат окиси калия. Гоштялек З., Кашпарова И.**, Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 621—623 (рез. нем.)
См. РЖХим, 1957, 40619.

71118. **Тройная система вода — карбонат лития — гидрат окиси лития. Гоштялек З.**, Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 618—621 (рез. нем.)
См. РЖХим, 1957, 40620.

71119. **Условия образования твердых растворов органических веществ. Китайгородский А. И.**, Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 3, 604—606
Рассмотрены условия образования твердых р-ров органич. в-в. В органич. кристаллах возможны главным образом твердые р-ры замещения. Необходимым условием образования твердых р-ров во всех пропорциях является одинаковая симметрия (асимметричные молекулы не рассматриваются) взаимного расположения молекул смешиваемых в-в, т. е. одинаковые пространственные группы и числа молекул в ячейках. Если симметрия расположения молекул в кристаллах А и В различна и чужая молекула входит в кристалл, не меняя симметрии расположения молекул в нем, то имеется разрыв растворимости, даже при близости формы, размеров и упаковки молекул. Приводятся из литературы примеры ошибочного отнесения систем к непрерывным твердым р-рам. А. Золотаревский

71120. **К изучению диаграмм плавкости насыщенных жирных кислот. Кофлер** (Zur Kenntnis der Schmelzdiagramme gesättigter Fettsäuren. Koffler Adelheid), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 1014—1017 (нем.)
Изложение представлений о характере смешанной кристаллич. фазы, расположенной между эвтектич. и перитектич. точками на диаграммах плавкости бинарных систем из жирных к-т. Библ. 34 назв.
Н. Афонский

71121. **Межфазное натяжение и комплексообразование. Хейнц, Хьюм** (Interfacial tension and complex formation. Heintz Edward A., Hume David V.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 462—465 (англ.)
На примере системы бутилацетат — водн. р-р $HgCl_2$ и KCl показано, что описанное в ряде работ Кази и Дессаи (РЖХим, 1955, 18320—18333 и др.) наличие на кривых межфазного натяжения σ между некоторыми сложными эфирами и водн. р-рами, содержащими 2 неорганич. соли, максимумов, соответствующих образованию комплексов из этих солей, является следствием ошибок опыта. Применявшийся Кази и Дессаи метод измерения объема капли дает стандартное отклонение ~1,7 *дн/см*, превышающее наблюдаемое изменение σ. Применение более точного метода отрыва кольца указывает на отсутствие таких максимумов.
И. Слоним

71122. **Система 2,4,6-тринитротолуол — 2,4,6-тринитро-*м*-ксилол. Беркардт** (The system 2,4,6-trinitrotoluene-2,4,6-trinitro-*m*-xylene. Burkardt Lohr A.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 502—503 (англ.)
С помощью ранее описанной аппаратуры (РЖХим, 1957, 51689) исследована кривая плавкости системы 2,4,6-тринитротолуол — 2,4,6-тринитро-*м*-ксилол (I). При 4,6 мол.% I система образует простую эвтектику с т-рой плавления 78,7°. Полученные результаты заметно отличаются от литературных данных; по мнению автора, результаты предыдущих исследователей не соответствуют условиям равновесия. В. Рабинович

71123. **Растворимость в системе $Na_2TeO_3 — C_2H_5OH — H_2O$ при 25°. Воробьева О. И., Лавут Е. А.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 5, 1154—1157
Исследована растворимость в системе теллурит натрия — этиловый спирт — вода при 25°. Построена треугольная диаграмма растворимости. В интервале конц-ий спирта в р-рах от 3,25 до 61,07 вес.% происходит расслаивание жидких фаз. Найдена донная фаза состава $Na_2TeO_3 \cdot 5H_2O$, находящаяся в равновесии с жидкой фазой, содержащей спирта 0—96%. Спиртоводные р-ры, содержащие $>$ 96% C_2H_5OH, обезвоживают пентагидратную соль. С. Бык

71124. **Вязкость, удельный вес и рефракция системы: мочевина — нитрат марганца — вода. Петрийчук Д. И., Слащева Л. А.**, Тр. Кирг. с.-х. ин-та, 1956, вып. 9, 277—280
Измерены при 30° вязкость, уд. вес и рефракция 0,1 *M* р-ров мочевины и нитрата марганца в воде. Изотермы исследованной тройной системы отклоняются от аддитивности. Высказано предположение о существовании комплексного соединения состава $[Mn[CO(NH_2)_2]_4](NO_3)_2$. С. Бык

71125 К. **Закон распределения Больтцмана. Гугенхейм** (Boltzmann's distribution law. Guggenheim Edward Armand. Interscience, 1955, 661 pp., 1.50 doll.) (англ.)

См. также: Фазовые переходы 70968, 70970, 70972, 70974, 70975, 70990, 71005, 71034, 71335, 71351. Термохимия 71216. Термодинамика 70879, 70948, 70996; газов 70873, 71030; жидкости 71027; растворов 71212, 71213, 71218. Равновесия 70896, 71324, 71342, 71346, 71353—71357. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 71271; неорганич. 71228, 71233, 71272, 71273, 71337, 71338, 71340, 71348, 72231, 72246, 72246, 72297, 72329; органич. 71270, 71281, 71343, 71344. Приборы и методы 72018—72024. Другие вопросы 71834, 71835

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

71126. **Химическая кинетика в последние десятилетия. Хиншелвуд** (Chemical kinetics in the past few decades. Hinshelwood Cyril), Science, 1957, **125**, № 3250, 679—682 (англ.)

71127. **Современные представления о механизме органических реакций. Мати** (Idées actuelles sur le mécanisme des réactions organiques. Mathis F.), Rev. questions scient., 1957, **18**, juill., 344—373 (франц.) Обзор. Библ. 7 назв. Х. Багдасарьян

71128. **Релаксационная модель для концентрации свободных радикалов. Гиддингс** (Relaxation-time model for free-radical concentration. Giddings J. Calvin), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1210—1215 (англ.)
В качестве улучшения квазистационарного приближения кинетики р-ций с промежуточными звеньями рассматривается релаксационная модель. Предполагается, что конц-ия радикалов X в точке y и в момент времени t выражается через квазистационарную конц-ию X^* в точках $y \pm \sigma$ и в момент $t - t_B$ по ф-ле $X(y, t) = {}^1/_2 [X^*(y - \sigma, t - t_B) + X^*(y + \sigma, t - t_B)]$. Величина t_B близка ко времени жизни свободных радикалов, а σ — к длине пробега радикала за время t_B. Проведено сравнение релаксационного приближения с квазистационарным для р-ции в пламени. Е. Никитин

71129. **Энергии активации радикальных реакций. Пурмаль А. П.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 172—176

Метод Карапетьянца (РЖХим, 1954, 29303) сравнительного расчета свойств применен для вычисления энергий активации радикальных р-ций. Автор основывается на ур-нии $E_i \approx AE_j + B$ (1), где E_i и E_j — энергии активации радикалов R_i и R_j с различными молекулами, A и B — постоянные. На примере р-ций радикалов H, D, OH показана справедливость ур-ния (1) По ур-нию (1) вычислены энергии активации некоторых р-ций атомов D. В. Веденеев

71130. Проинтегрированные кинетические уравнения для изотопного обмена в простых обратимых реакциях. Алберти, Миллер (Integrated rate equations for isotopic exchange in simple reversible reactions. Alberty Robert A., Miller Wilmer G.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1231—1237 (англ.)

Рассматриваются кинетич. ур-ния р-ций: $A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$; $B \underset{k}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} C$; $C \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} A$. Обсуждается ограничение, накладываемое на константы скорости принципом микроскопич. обратимости. Проинтегрированы ур-ния кинетики для случаев $k_5 = k_6 = 0$, $k_2 = k_5 = k_6 = 0$, $k_1 = k_2 = 0$. Ур-ния значительно упрощаются при применении их к р-циям изотопного обмена, так как в этом случае некоторые из констант скоростей оказываются равными (при пренебрежении изотопного эффекта). Е. Никитин

71131. Реакция атомного водорода с озоном и кислородом. Мак-Кинли, Гарвин (The reactions of atomic hydrogen with ozone and with oxygen. McKinley J. D., Garvin David), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 22, 5802—5805 (англ.)

При комнатной т-ре и давл. 0,1—0,3 *мм* рт. ст. в струю атомов H через капилляр, расположенный вдоль оси цилиндрич. реакционного сосуда, подмешивался O_2 или O_3, и продукты р-ции (ПР) вымораживались в ловушке, охлаждаемой жидким N_2 и удаленной от конца капилляра на ~ 9 *см*. Скорость (w) струи атомов варьировалась от 2 до $10 \cdot 10^{-6}$ моль/сек. При размораживании ПР наблюдалось выделение O_2. В случае системы $H + O_2$ с увеличением w возрастало кол-во H_2O в ПР и уменьшалось кол-во O_2; кол-во H_2O_2 при этом оставалось неизменным. В случае системы $H + O_2 + O_3$ увеличение содержания O_3 в смеси $O_2 + O_3$ повышало отношение $[H_2O]/[H_2O_2]$ в ПР и кол-во O_2. Для системы $H + O_3$ отношение $[H_2O]/[H_2O_2]$ равнялось 1. Предложен механизм р-ции, включающий в качестве начальной стадии: $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ или $H + O_3 \rightarrow OH + O_2$. Предполагается, что в струе при р-циях типа $R + H$ или $R + H_2$, где $R = HO_2$ или OH, образуется H_2O и соответствующие радикалы, и практически не происходит образования H_2O_2, которая получается только в ловушке как продукт рекомбинации радикалов. Образование O_2 при размораживании ПР объясняется р-цией: $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$. Г. К.

71132. Влияние изотопного углеродного замещения в реакции окисления окиси углерода двуокисью азота. Джонстон, Боннер, Вильсон (Carbon isotope effect during oxidation of carbon monoxide with nitrogen dioxide. Johnston Harold S., Bonner William A., Wilson David J.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1002—1006 (англ.)

Изучается изотопный эффект $C^{12} - C^{13}$ на скорость р-ции $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$ при давл. 1—20 *мм* рт. ст. и $T = 540$—$727°$. Средняя константа скорости р-ции равна: $k = 12 \cdot 10^{12} \exp(-31\,600/RT)$, разность энергий активации $E^{(12)} - E^{(13)} = -20$ *кал/моль*. Отношение k_{12}/k_{13} линейно зависит от $1/T$ и при $T = 540°$ и $T = 727°$ равно соответственно 1,022 и 1,016. Теоретич. кривая $k_{12}/k_{13} = f(T)$ вычислена по теории переходного комплекса. На основании вычисления частот норм. кол. активированного комплекса с C^{12} и C^{13} установлено, что теоретич. кривая $f(T)$ совпадает с экспериментальной, если длины связей и силовые константы активированного комплекса и соответствующих молекул одинаковы. Из явного вида $f(T)$ следует, что изотопное замещение влияет на предэкспоненциальный фактор и энергию активации. Последняя меняется в связи с изменением нулевой энергии колебаний. Е. Никитин

71133. Механизм образования B_5H_9 из B_5H_{11}. Шеффер (Mechanism of formation of pentaborane-9 from pentaborane-11. Schaeffer Riley), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1349 (англ.)

Предложен механизм образования B_5H_9 из B_5H_{11} по схеме: $B_5H_{11} + H_2 \rightleftarrows B_4H_{10} + 0{,}5B_2H_6$ (медленно), $B_4H_{10} + B_5H_{11} \rightarrow B_5H_9 + 2B_2H_6$, который согласуется с эксперим. результатами (Bragg и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2134). Предполагается, что H_2 всегда достаточно быстро образуется в реакционной системе, содержащей бороводороды, либо путем гидролиза их на стенках реакционного сосуда под действием следов адсорбированной H_2O, либо путем каких-либо других побочных р-ций. Г. Королев

71134. Кинетика термического распада паров перекиси водорода. Жигер, Лю (Kinetics of the thermal decomposition of hydrogen peroxide vapor. Giguère Paul A., Liu I. D.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 4, 283—293 (англ.)

Скорость термич. распада H_2O_2 изучалась в статич. условиях при давл. 0,2—20 *мм* рт. ст. и 300—600° в тщательно очищ. стеклянных сосудах. Скорость р-ции измерялась манометрически. Р-ция имеет 1-й порядок по давлению. Продуктами р-ции являются H_2O и O_2. Выше 400° наблюдается хорошая воспроизводимость; добавки газов (воздух, O_2, Ar, H_2, NO и C_3H_6) и набивка реактора почти не влияют на скорость, что указывает на гомог. характер р-ции. Скорости распада D_2O_2 и H_2O_2 одинаковы. Константа скорости гомог. распада $k = 10^{13} \exp(-48\,000/RT)$ сек$^{-1}$. Полученные результаты объясняются радикальным цепным механизмом, определяющей стадией которого является разрыв по связи —O—O—. Ниже 400° р-ция преимущественно гетерогенна. Г. Лавровская

71135. Термическое разложение хлорфторметанов. Тренуит, Уотсон (The thermal decomposition of the chlorofluoromethanes. Trenwith A. B., Watson R. H.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2368—2372 (англ.)

Продукты термич. разложения (ТР) в Al-реакционном сосуде CF_3Cl при 700—850° (Cl_2, CO_2, CF_2Cl_2, CF_4), CF_4Cl_2 при 700—900° (Cl_2, CF_3, Cl, $CFCl_3$, CCl_4, CF_4, $C_2F_4Cl_2$ и еще 2 продукта, природу которых не удалось установить) и $CFCl_3$ при 440—745° (Cl_2, CCl_4, CF_2Cl_2, CF_3Cl и неизвестный продукт) после фракционирования идентифицировались путем определения мол. веса или масс-спектрометрич. и хим. анализом. Реакционная способность $CF_n\,Cl_{4-n}$ уменьшается с увеличением n. С увеличением т-ры становится заметным гетерог. разложение $CF_n\,Cl_{4-n}$(появление CO_2 в продуктах ТР). В сосудах из других металлов или из кварца разложение протекает нацело гетерог. путем при т-рах, значительно более низких, чем т-ра гомог. ТР. Предложен радикально-цепной механизм ТР, включающий разрыв связи C — Cl с образованием атомов Cl, являющихся носителями цепей. Г. Королев

71136. Термическое разложение этилциклобутана. Уэлман, Уолтерс (The thermal decomposition of ethylcyclobutane. Wellman Russel E., Walters W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1542—1546 (англ.)

Термическое разложение (ТР) этилциклобутана (I)

ХИМ

изучено при 450° и давл. 7—400 *мм* рт. ст. и при 420—460° и давл. 10—200 *мм* рт. ст. Скорость ТР измерялась манометрически; продукты ТР после фракционирования анализировались масс-спектрометрически и методом поглощения в H_2SO_4. Основными продуктами ТР I являются C_2H_4 и 1-бутен с примесью очень малых кол-в пропилена, метилацетилена и C_2H_2. ТР следует 1-му порядку, константа скорости ТР равна $3{,}6 \cdot 10^{15}\exp(-62\,000/RT)$ сек$^{-1}$. Энтропия активации при 450° равна +8,9 энтр. ед. Увеличение отношения поверхности реакционного сосуда к объему в 34 раза, а также добавки NO, пропилена и толуола не влияют на скорость ТР. По мнению авторов, ТР I является мономолекулярным гомог. процессом, идущим без образования радикалов и цепей. Г. Королев

71137. Термический распад октадейтероциклобутана и октафторциклобутана. Грей, Притчард (The thermal decomposition of octadeuterocyclobutane and octafluorocyclobutane. Gray B. F., Pritchard H. O.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1002—1004 (англ.)

Термический распад октадейтероциклобутана при 442,6° идет с константой скорости k_1, падающей с понижением давления *p*. Экстраполяция зависимости k_1 от $^1/p$ к нулю дает для k_∞ C_4D_8 при 442,6° величину $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$, соответствующая величина для C_4H_8 $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$ (РЖХим, 1955, 25795). Падение k_1 C_4D_8 начинается при несколько более высоких давлениях, чем k_1 C_4H_8. Распад C_4F_8 идет как сложный, по-видимому, радикально-цепной процесс, зависящий от обработки реакционного сосуда. Константа скорости растет с уменьшением давления. А. Шилов

71138. Изучение пиролиза. Часть VIII. Конкурирующие направления при пиролизе эфиров алкилен- и алкилидендибензоатов и некоторых родственных им веществ. Аллан, Джонс, Ритчи (Studies in pyrolysis. Part VIII. Competitive routes in the pyrolysis of esters: alkylene and alkylidene dibenzoates and some related substances. Allan R. J. P., Jones E., Ritchie P. D.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 524—531 (англ.)

С целью более точного объяснения механизма пиролиза этилендибензоата (I) (часть VII, РЖХим, 1957, 50759) изучены следующие р-ции: метилендибензоат (II) при 500—550° диспропорционируется с образованием ангидрида и альдегида $C_6H_5COOCH_2OOCC_6H_5 \rightarrow (C_6H_5CO)_2O + H_2CO$ (р-ция А). Триметилендибензоат (III) и пропилендибензоат (IV) при ~400—500° претерпевают разрыв алкилкислородной связи и образуют к-ту и аллилбензоат $C_6H_5COOCH_2CH_2CH_2CH_2OCC_6H_5 \rightarrow C_6H_5COOH + CH_2 = CHCH_2OOC_6H_5$ (р-ция Б). Пиролиз этилидендибензоата (V) при ~500° идет по двум конкурирующим направлениям: А, которое преобладает, причем образуются $(C_6H_5CO)_2O$ и CH_3CHO, и Б, при котором получаются C_6H_5COOH и $C_6H_5COOCH = CH_2$. Известно также, что при пиролизе (~500°) эквимолекулярной смеси C_6H_5COOH и винилбензоата выход $(C_6H_5CO)_2O$ выше, чем при пиролизе I и, что при нагревании этой же смеси (~280°) почти количественно получают $(C_6H_5CO)_2O$. На основе этих данных сделано заключение, что при пиролизе I, который протекает одновременно в направлениях А и Б, эти р-ции не конкурируют, а следуют одна за другой с промежуточным образованием V:

$$C_6H_5COOCH_2CH_2OOCC_6H_5 \xrightarrow{(Б)} C_6H_5COOH + C_6H_5COOCH = CH_2 \underset{(Б)}{\rightleftarrows} C_6H_5COOCH(CH_3)\text{-}OOCC_6H_5 \xrightarrow{(А)} (C_6H_5CO)_2O + CH_3CHO.$$

Таким образом диспропорционированию по типу А подвергается V, образовавшийся из продуктов первичной р-ции по типу Б. II и IV не способны к р-ции А, так как не могут образовать промежуточно 1,1-диэфира. Для выяснения путей образования небольших примесей вторичных продуктов, найденных при пиролизе, исследованы пиролиз (~450—500°) аллилбензоата, аллилацетата и $(C_6H_5CO)_2O$. А. Курсанова

71139. Равновесия в реакциях присоединения и замещения Н- и CH_3-радикалов с непредельными и предельными углеводородами. Степухович А. Д., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 11, 2387—2398

Ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 57052) вычислены в интервале 300—1000° К вращательно-колебательные теплоемкости при постоянном давлении для C_3H_6, *изо*-C_4H_8, C_2H_2, аллена и радикалов *изо*-C_2H_5, *изо*-C_4H_7, аллильного и винильного. Оценены тепловые эффекты р-ций присоединения Н к указанным непредельным углеводородам и р-ций замещения Н и CH_3 с этими углеводородами. Показано, что при высоких т-рах равновесие в р-циях присоединения смещено в сторону образующихся сложных радикалов. В условиях крекинга сложные радикалы непредельного характера, образующиеся при таких р-циях, способны замедлять распад. Обратимые р-ции образования радикалов *изо*-C_3H_5 и *трет*-C_4H_7 могут замедлять скорость распада углеводородов. Образование устойчивых и неустойчивых радикалов в р-циях с предельными углеводородами может задерживать или облегчать развитие цепей. Н. Верещинский

71140. Исследование газофазного окисления ацетальдегида при помощи масс-спектрометра с быстрой разверткой. Бланшар, Фармер, Уэлле (An investigation of the gas-phase oxidation of acetaldehyde by means of a rapid-scanning mass spectrometer. Blanchard L. P., Farmer J. B., Ouellet C.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 2, 115—123 (англ.)

Медленное окисление ацетальдегида, холодное и горячее пламена изучались при помощи масс-спектрометра с быстрой разверткой, способного регистрировать 60 спектров в секунду (РЖХим, 1956, 71169). Кварцевый реактор (диам. 4,5 *см*, длина 12,5 *см*) соединялся с ионным источником посредством тонкой кварцевой диафрагмы с отверстием 30 μ. Спектр регистрировался на экране катодно-лучевого осциллографа с фотоприставкой. Изучались смеси состава: $CH_3OH : O_2 : Ar = 2 : 2 : 1$, при давл. 80—90 *мм* рт. ст. и т-рах 242 и 258°. Аргон использовался в качестве внутреннего стандарта. По изменению интенсивности пика Ar^{40} определялась т-ра холодного (420°) и горячего (525°) пламен. Продуктами медленного окисления являются к-та, CH_3OH, CO_2, H_2O, CO, холодного пламени — CO_2, CO, H_2O, CH_3OH, HCOH, H_2, горячего пламени — CO, CO_2, H_2O, H_2, C_2H_2. Сняты кинетич. кривые образования продуктов и расходования исходных в-в. На основании кинетич. данных авторы считают, что к-та ($m/e = 60$) представляет собой CH_3-COOOH (I), возможно в смеси с CH_3COOH. Однако пик $m/e = 76$, соответствующий CH_3COOH^+, обнаружить не удалось ни в спектре продуктов р-ции, ни в спектре р-ра (I), снятого в отдельном опыте. По мнению авторов, при медленном окислении I является основным промежуточным продуктом и имеет пологий максимум на кинетич. кривой. В условиях пламен ее образуется значительно меньше, конц-ия ее медленно растет в периоде индукции и имеет резкий максимум в самом пламени. Обсуждаются возможные р-ции, приводящие к образованию продуктов. Г. Лавровская

71141. Теория реакций окисления — восстановления с переходом электрона. II. Применение к скоростям реакций изотопного обмена. Маркус (On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. II. Applications to data on the rates of isotopic exchange reactions. Marcus R. A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 867—871 (англ.)

Приложение теории, развитой ранее (часть I

РЖХим, 1957, 18552), к р-циям изотопного обмена в р-рах, происходящим без образования водородных связей. Для этих р-ций изменение стандартной свободной энергии продуктов и исходных в-в ΔF_0 равно нулю и свободная энергия активации ΔF^* определяется ф-лой $\Delta F^* = [(e_1e_2/D_{\text{с}} + (\Delta e)^2/4)(1/D_{\text{оп}} - 1/D_{\text{с}})] \cdot 1/2a$, в которой a — радиус иона со слоем гидратированных молекул р-рителя (для одноатомных ионов) или кристаллографич. радиус иона (для мол. ионов), e_1, e_2 — заряды ионов, Δe — изменение заряда иона, $D_{\text{с}}$ и $D_{\text{п}}$ — статич. и оптич. диэлектрич. проницаемости. Первое слагаемое этой ф-лы дает кулоновскую энергию ионов, второе — энергию, необходимую для создания конфигурации, ведущей к р-ции. Проведено сравнение энергий активации, вычисленных по этой ф-ле и полученных экспериментально. Теоретич. и опытные величины совпадают с точностью до 25–80%. Большое отклонение для р-ций перезарядки $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$ и $Co^{2+} \rightleftarrows Co^{3+}$ объясняется тем, что теория не учитывает возможность неполной ориентации гидратированных молекул 1-го слоя. Отмечается, что параллельно с р-циями электронного обмена возможны р-ции с обменом атомов. Для определения механизма р-ции следует в качестве р-рителя использовать легкую и тяжелую воду. В тяжелой воде скорость р-ции перезарядки с передачей электрона уменьшается примерно вдвое, тогда как скорость р-ции с обменом атомов практически не меняется. Е. Никитин

71142. Влияние D_2O на скорость реакции между кислородом и Pu (3+). Бейкер, Ньютон (The effect of D_2O on the rate of the reaction between oxygen and Pu (III). Baker F. B., Newton T. W.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 3, 381—382 (англ.)

Путем применения методики, описанной ранее (РЖХим, 1957, 40653), при 23° измерены константы скоростей (k) р-ции между Pu (3+) и O_2 в водно-сульфатных р-рах, содержащих 0,131—0,219 *моль/л* $HClO_4$, с ионной силой I, равной 2. Обнаружено, что замена H_2O на D_2O при постоянной конц-ии свободных ионов SO_4^{2-} приводит лишь к незначительному изотопному эффекту ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ равно 1,17—1,30). Это противоречит механизму окисления Pu (3+), включающему перемещение атома-Н (РЖХим, 1957, 33977), и согласуется с механизмом, включающим электронный переход. Измерена растворимость O_2 в D_2O ($1{,}41 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) и в H_2O ($1{,}28 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) при комнатной т-ре и давл. 1 *атм*, а также константа диссоциации (0,051 *л/моль*) DSO_4^- в D_2O при 25° и $I = 1$. Г. Королев

71143. Кинетика обменной реакции манганат — перманганат. Шеппард, Уол (Kinetics of the manganate-permanganate exchange reaction. Sheppard John C., Wahl Arthur C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1020—1024 (англ.)

Кинетика обменной р-ции MnO_4^{2-} — MnO_4^- изучалась в щел. среде с применением манганата, меченного Mn^{54}. MnO_4 выделялся из реакционной смеси путем соосаждения с перренатом тетрафениларсония, после чего оставшийся в р-ре MnO_4^{2-} окислялся до MnO_4^- и определялась его конц-ия (спектрофотометрически при 5400 А) и уд. активность. Р-ция бимолекулярная, константа скорости $k = 2 \cdot 10^{11} \exp(-10\,500/RT)$ *л/моль сек*. Скорость р-ции зависит от присутствующего катиона, причем эффективность $Cs^+ > K^+ > Na^+$, Li^+ и не зависит от природы аниона. Авторы считают, что обмен в изученном ими случае нельзя объяснить туннельным эффектом и более вероятным является обмен с участием катиона, образующего мостик между MnO_4^- и MnO_4^{2-}. См. также РЖХим, 1954, 33866. Д. Кнорре

71144. Активирующее действие сульфата кадмия на каталитическое разложение перекиси водорода хроматом калия. Рубинштейн Б. Е., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 2, 292—303 (рез. англ.)

Распад H_2O_2, катализированный $KCrO_4$, ускоряется при действии $CdSO_4$, не обладающего самостоятельным каталитич. влиянием на эту р-цию. Активирующее действие (АД) $CdSO_4$ зависит от конц-ии его по ур-нию $W = \alpha f^{\beta}$, где f — конц-ия активатора, W — скорость р-ции при $[H_2O_2] = 0{,}1$ *моль/л*, α, β — коэф., не зависящие от конц-ии; α растет, а β падает при увеличении т-ры и конц-ии ионов H^+. АД в нейтр. среде сильнее, чем в кислой. При $[H^+] > 0{,}0075$ *моль/л* АД практически прекращается ($\beta = 0$). В нейтр. или слабокислой ($[H^+] < 0{,}0075$) средах порядок р-ции колеблется от 1 до 1,6, падая с уменьшением $[H_2O_2]$, и не сохраняется по ходу превращения; при таких конц-иях H^+ катализ является обратимым, а кинетич. кривые имеют в начальной стадии максимум. При $0{,}0075 < [H^+] < 0{,}02$ *моль/л* Cr^{6+} частично восстанавливается в Cr^{3+}, причем устанавливается равновесие $Cr^{6+} \rightleftarrows Cr^{3+}$, а на кинетич. кривых в этих условиях появляется еще один максимум в конце опыта. При $[H^+] = 0{,}02$ *моль/л* Cr^{6+} полностью восстанавливается в Cr^{3+}, а распад H_2O_2 прекращается. Энергия активации (E) при р-ции нейтр. или кислой средах следует ур-нию $E = a - b \lg f$ (1), где a и b зависят от конц-ии H^+ и $KCrO_4$. E увеличивается с ростом $[H^+]$, а b уменьшается. Величины E, подсчитанные по ур-нию (1), совпадают с E, полученными при помощи ур-ния Аррениуса. Г. К.

71145. О каталитическом ускоряющем действии L аскорбиновой кислоты на реакцию Ландольта и аналогичные реакции. Пинтер, Ханконьи (Über die katalytisch beschleunigende Wirkung der L-Ascorbinsäure auf die Landoltsche und ähnliche Reaktionen. Pinter Tomislav, Hankonyi Vladimira), Chem. Ber., 1957, **90**, № 5, 746—749 (нем.)

При участии L-аскорбиновой к-ты (I) в р-ции Ландольта в качестве восстановителя инкубационный период (ИП) (время до начала выделения J_2) отсутствует. При добавлении малых кол-в I к реакционной смеси с восстановителями SO_3^{2-} или AsO_2^- ИП резко сокращается. Авторы предполагают, что механизм каталитич. действия состоит в дегидратации I при р-ции с HJO_3 в дегидроаскорбиновую к-ту, которая восстанавливается в I при р-ции с H_2SO_3. Ионы Hg^{2+} значительно удлиняют ИП; добавление I к реакционной смеси, содержащей Hg^{2+}, сокращает ИП по сравнению с ИП смеси, не содержащей Hg^{2+}. Авторы считают, что ионы Hg^+ не оказывают замедляющего действия на р-цию. А. Ревзин

71146. К вопросу об изотопном обмене периферическими атомами в гомологическом ряду алифатических производных ртути солеобразного типа. Нефедов В. Д., Синотова Е. Н., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 5, 1162—1163

При 100° в спирт. р-рах обнаружен быстрый изотопный обмен периферич. атомами между $HgBr_2^{82}$ и алифатич. производными ртути CH_3HgBr, C_2H_5HgBr, *н*-C_3H_7HgBr и *н*-C_4H_9HgBr, что, по мнению авторов, свидетельствует об ионогенном характере связей Hg—Br в этих соединениях. Изотопный обмен предлагается в качестве метода приготовления меченных по периферич. атому элементорганич. производных ртути солеобразного типа. Г. Королев

71147. К кинетике редуктонов и псевдоредуктонов. I. Эйлер, Хассельквист (Zur Kinetik der Reduktone und Pseudo-Reduktone. I. Euler Hans von, Hasselquist Hans), Arkiv kemi, 1957, **11**, № 3, 219—225 (нем.)

Аскорбиновая к-та (I) реагирует с большой скоростью с реактивом Тилльманса (дихлорфенолиндофенол) как в щел., так и в кислых р-рах. Быстрое окис-

ление I кислородом наступает при pH > 9. Авторы называют псевдоредуктонами в-ва, реагирующие аналогично редуктонам, но не содержащие ендиолгруппы. К ним относятся, в частности, некоторые дикетокислоты и дикетоны. Описаны *бис*-редуктоны из эфиров 3,4-дигидроксифуран-2,5-дикарбоновой к-ты и N-фенил-3,4-дигидроксипиррол-2,3-дикарбоновой к-ты. Обсуждаются данные других авторов по физ.-хим. действию редуктонов с точки зрения строения их молекулы. А. Ревзин

71148. **Активирование двойных углерод-углеродных связей катионными катализаторами. Часть IV. Димеризация 1,1-дифенилэтилена, катализируемая йодом. Эванс, Джонс, Томас** (The activation of carbon — carbon double bonds by cationic catalysts. Part IV. The iodine-catalysed Dimerisation of 1 : 1-diphenylethylene. Evans Alwyn G., Jones Peter M. S., Thomas J. H.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2095—2104 (англ.)

Кинетика обратной димеризации 1,1-дифенилэтилена (I) в 1,1,3,3-тетрафенилбутен-1 (II) в присутствии J_2 изучалась в р-ре 2-нитропропана при 33,8—54,6° дилатометрически. Спектрофотометрич. данные указывают на отсутствие побочных р-ций. Р-ции следуют 2-му порядку по I, 1-му по II и порядку 0,8—2,1 по $J_2(6 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}\ M)$. При 1-м порядке р-ций по J_2 энергия активации (*ккал/моль*) прямой р-ции 12,3 ± 0,7, обратной 19,4 ± 0,8, энтропия активации (энтр. ед.) 38,1—39,0 и 23,8—24,3 соответственно. Из зависимости величины константы равновесия *K* от т-ры при конц-ии $J_2 > 10^{-2}\ M$ найдена теплота р-ции $-\Delta H^\circ = 9{,}7 \pm \pm 1{,}0$ *ккал/моль*. При низких конц-иях J_2 р-ция не достигает истинного равновесия вследствие медленного превращения J_2 в нереакционноспособную форму, по-видимому, π-комплекс с олефином. Найдена приблизительно линейная зависимость логарифма начальной скорости увеличения объема при протекании изучаемых р-ций в р-рителях (нитробензол, 2-нитропропан, *м*-нитротолуол и дихлорэтилен) от изменения свободной энергии ионизации три-*n*-толилметилхлорида в тех же р-рителях. Авторы предлагают механизм р-ций, в котором I или II образуют при р-ции с J_2 сольватированные полярные промежуточные в-ва, реагирующие с I. Изменение порядка р-ции по J_2 объясняется переходом от р-ции $J_2 \rightleftarrows J^+ + J^-$ при низких конц-иях J_2 к р-ции $2J_2 \rightleftarrows J^+ + J_3^-$ при высоких конц-иях J_2. Часть III см. РЖХим, 1957, 60121. А. Ревзин

71149. **Скорости и равновесия некоторых реакций тринитротолуола и родственных веществ между —80 и +20°С. Калдин, Лонг** (The rates and equilibria of some reactions of trinitrotoluene and related substances from —80 to +20°C. Caldin E. F., Long G.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A228**, № 1173, 263—285 (англ.)

Исследованы кинетика и равновесия образования окрашенных продуктов при взаимодействии иона этоксида с тринитробензолом (I) 2,4,6-тринитротолуолом (II) и другими аналогичными в-вами при т-рах от —78 до 20°. Для энергии активации в *ккал/моль* (первая цифра) и предэкспонента ($л/моль^{1/2}\ сек^{1/2}$) получены следующие значения: II 13,6, $1{,}0 \cdot 10^{12}$; тринитроанилин 11,7, $3 \cdot 10^{12}$: I 11,7, $1{,}8 \cdot 10^{13}$. Для стандартных значений энтальпий в *ккал/моль* (первая цифра) и энтропий в энтр. ед. получены следующие значения: II 3,6, 27,2; тринитроанилин 2,0, 23; тринитро-*м*-ксилол 4,4, 23,5; I 0,3, 16,5. Предполагается, что р-ция с I представляет присоединение иона этоксида, с II — переход протона. Измерены скорости р-ций между анионом II и различными слабыми к-тами и найдено соотношение типа Бренстеда. Х. Багдасарьян

71150. **Автоокисление. Абель** (Autoxydation. Abel E.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 11, 320—321 (нем.)

Изложение взглядов автора на процессы автоокисления. Х. Б.

71151. **Бензильная перегруппировка карбокамфенилонона. Хирсьярви, Вуокко** (Die Benzilsäureumlagerung des Carbocamphenilonons. Hirsjärvi Pekka, Wuokko Matti), Suomen kem., 1957, **30**, № 4, B78—B83 (нем.)

Кинетика перегруппировки карбокамфенилонона (I) в шел. соль оксикамфенилановой к-ты изучалась в водн. р-ре в присутствии разных гидроокисей при 70° спектрофотометрически в УФ-спектре. При большом избытке OH^- р-ция следует 1-му порядку по конц-ии I; относительно конц-ии основания порядок р-ции неопределенный; ускоряющее действие катионов растет в ряду $K^+ < Na^+ < Li^+ < Ba^{2+} < Tl^+$; различие в их действии больше, чем следует из различия активностей. Ионы Cl^- несколько замедляют р-цию. Авторы считают, что перегруппировка протекает одновременно по двум путям, причем скорость одного из них пропорциональна только конц-ии гидрат-аниона I, а другого — также и конц-ии гидроокиси. А. Ревзин

71152. **Солевой эффект в реакциях ароматического нуклеофильного замещения. Рейнхеймер, Киффер, Фрей, Кокран, Барр** (The salt effect in the aromatic nucleophilic substitution reaction. Reinheimer John D., Kieffer William F., Frey Stanley W., Cochran John C., Barr Edward W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1263 (англ.)

Изучено влияние нейтр. солей на константу скорости *k* бимолекулярной р-ции CH_3O^- с 2,4-динитрохлорбензолом в абс. CH_3OH при 25°. В отсутствие солей $k = 0{,}0242$ для CH_3OLi, 0,0262 для CH_3ONa, 0,0278 для CH_3OK. Большую скорость р-ции в случае CH_3ONa и CH_3OK авторы связывают с более полной диссоциацией этих алкоголятов. Добавки солей Li снижают *k*, так как подавляют диссоциацию CH_3OLi. Влияние аниона зависит от того, насколько прочно он связывает Li в ионные пары; и эффективность анионов падает в ряду $CH_3COO^- > Br^-, Cl^- > NO_3^- > J^- > ClO_4^-$. Добавка солей Na и особенно K увеличивают *k*. Д. Кнорре

71153. **Энтропия активации и механизм кислотно-катализированного гидролиза окиси этилена и ее производных. Лонг, Притчард, Стаффорд** (Entropies of activation and mechanism for the acid-catalyzed hydrolysis of ethylene oxide and its derivatives. Long F. A., Pritchard J. G., Stafford Fred E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 10, 2362—2364 (англ.)

Энергии активации гидролиза окисей изобутилена, пропилена, этилена и триметилена в присутствии $HClO_4$ определенные при 0—40° дилатометрически, лежат в интервале 16,1—20,7 *ккал/моль*, энтропии активации от —3,9 до —6,1 энтр. ед. Авторы считают, что все эти окиси гидролизуются по одному механизму A — I. См. также РЖХим, 1957, 11233, 47798. А. Ревзин

71154. **Кислотный катализ сольволиза алкоксиметиловых эфиров. Часть III. Кинетика и продукты реакции сольволиза этоксиметилацетата в смесях этанол-вода. Саломаа** (The acid-catalysed solvolysis of alkoxymethyl esters. Part III. Reaction rates and products in the solvolysis of ethoxymethyl acetate in ethanol-water mixtures. Salomaa Pentti), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 2, 235—238 (англ.)

Кинетика сольволиза этоксиметилацетата на HCHO и этилаль исследовалась в смесях этанол (35—78 мол.%)-вода в присутствии 0,1 н. HCl при 25°. Р-ция протекает одновременно по двум механизмам: мономолекулярному (на 60—80%) с образованием промежуточного катиона этоксиметила и бимолекулярному, аналогичному разрыву связи ацил—O при кислотном

катализе сольволиза алкильных эфиров. В водн. р-ре р-ция протекает исключительно по мономолекулярному механизму. Часть II см. РЖХим, 1957, 65699. А. Ревзин

71155. **Гидролиз метилендиацетата и этилидендиацетата в концентрированных растворах соляной кислоты. Саломаа** (The hydrolysis of methylene diacetate and ethylidene diacetate in concentrated hydrochloric acid solutions. Salomaa Pentti), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 2, 247—252 (англ.)

Кинетика гидролиза метилендиацетата (I) и этилендиацетата (II) изучалась при конц-иях HCl 0,1—7,9 н. и т-ре 25°. Определялись конц-ии HCHO или CH_3CHO по ходу р-ции. I гидролизуется несколько быстрее, чем II. Скорость гидролиза пропорциональна конц-ии к-ты, а не кислотной функции р-ра H_0, и величина ее меньше, чем для алкоксиметиловых эфиров (РЖХим, 1957, 65699). Автор считает, что во всем интервале конц-ий HCl гидролиз I и II протекает по бимолекулярному механизму и переходное состояние включает молекулу воды и к-ту, сопряженную эфиру. А. Ревзин

71156. **О гидролизе триалкилфеноксисиланов. II. Окерман** (On the hydrolysis of trialkylphenoxysilanes. II. Akerman Evert), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 2, 373—381 (англ.)

Кинетика р-ции $(C_2H_5)_3SiOC_6H_4R + H_2O \rightarrow (C_2H_5)_3SiOH + HOC_6H_4R$, где R — *о*-, *м*- и *п*-CH_3, *п*-*трет*-C_4H_9, *о*-, *м*- и *п*-CH_3O, *о*-, *м*- и *п*-Cl, 1,3(CH)$_4$ (α-нафтил) и 2,4-(CH)$_4$ (β-нафтил), изучалась в 51,4%-ном C_2H_5OH и разных буферных р-рах при 25° спектрофотометрически. Описаны УФ-спектры изученных в-в. Р-ция катализируется к-тами и щелочами. Мета- и пара-замещенные, за исключением *п*-CH_3O, следуют ур-нию Гаммета; величина ρ для катализа к-тами —0,533, щелочами +1,742. Для орто-замещенных найдено только качеств. соответствие ур-нию Гаммета. Обсуждаются различные возможные механизмы р-ции. В дополнение к пяти изученным ранее триалкилфеноксисиланам (Часть I, РЖХим, 1957, 22403) изучен гидролиз диметил-*трет*-бутилфеноксисилана. По сравнению с триэтилфеноксисиланом гидролиз идет медленнее в ~ 10^2 раз, замещение CH_3-группы на *трет*-C_4H_9 в триметилфеноксисилане снижает скорость гидролиза в ~ 10^5 раз. Такое снижение скорости объясняется стерич. влиянием группы *трет*-C_4H_9. А. Р.

71157. **О механизме термического распада и хлоринолиза гексахлорпропилена и октахлорпентадиена-1,3. Гоникберг М. Г.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 7, 873—877

На основе литературных данных по пиролизу и хлоринолизу C_3Cl_6 (I) и C_5Cl_8 (II) (Krynitzky J. A., Carhart H. W., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 816) предлагаются радикальные схемы, объясняющие выход различных продуктов. Пиролиз I идет по схеме: $I \rightarrow C_3Cl_4 + 2Cl$; $2C_3Cl_4 \rightarrow C_6Cl_8$; $I + Cl \rightarrow C_2Cl_4 + CCl_3$; $CCl_3 + Cl \rightarrow CCl_4$; $2CCl_3 \rightarrow C_2Cl_6$; $CCl_3 + I \rightarrow C_2Cl_4 + C_2Cl_5$; $2C_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_4 + C_2Cl_6$. Хлоринолиз I идет по цепной схеме: $I + Cl \rightarrow C_2Cl_4 + CCl_3$; $CCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + Cl$. Обрыв цепи происходит путем рекомбинации радикалов. По аналогичным схемам идут пиролиз $II \rightarrow C_5Cl_6 + 2Cl$; $II + Cl \rightarrow CCl_3 + C_4Cl_6$; $CCl_3 + Cl \rightarrow CCl_4$; $2CCl_3 \rightarrow C_2Cl_6$ и хлоринолиз: $II + Cl \rightarrow CCl_3 + C_4Cl_6$; $CCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + Cl$. Предполагается, что хлоринолиз ненасыщ. галоидозамещенных углеводородов идет путем присоединения атома Cl по двойной связи с последующим разрывом простой связи C — C. М. Нейман

71158. **Соотношение подобия при излучении пламени. Кодегоне** (Una relazione di similitudine nell' irraggiamento termico delle fiamme. Codegone Cesare), Atti Accad. sci. Torino. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1954—1955, **89**, № 1, 64—65 (итал.)

Энергия, излучаемая с поверхности пламени в ракетах с учетом поглощения горящим в-вом, дается в виде $\varepsilon \sim [1 - \exp(-aR)]\,T^4$ (a — коэф. поглощения, R — величина, определяющая размер пламени). Откуда получено для тонких пламен (Ra мало) $\varepsilon_1/\varepsilon_2 \approx R_1/R_2 (T_1/T_2)^4$ (T — т-ра пламени). А. Борисов

71159. **Образование углерода в диффузионных пламенах и роль ацетилена. Кол, Минков** (Carbon formation in diffusion flames and the role of acetylene. Cole D. J., Minkoff G. J.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A239**, № 1217, 280—287 (англ.)

Для выяснения роли C_2H_2 в процессе сажеобразования определялась интенсивность полосы C_2H_2 729 *см*$^{-1}$ по ширине зоны р-ции в плоских диффузионных пламенах CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8 и C_4H_{10} без добавок и с добавками H_2, H_2O, C_2H_5OH, CO_2, CH_3Br, C_2H_2, SO_2 и тетралина. Авторы отвергают гипотезу об образовании сажи через C_2H_2 вследствие отсутствия корреляции между склонностью топлива к сажеобразованию и интенсивностью полосы 729 *см*$^{-1}$ или ее положением по ходу р-ции и приходят к заключению о правильности гипотезы о предварительной агломерации углеводородных молекул с последующей потерей атомов H. В. Басевич

71160. **Обзор новых работ по сильным ударным волнам, выполненных в Корнельском университете. Патрик, Кантровиц** (Review of recent work on strong shock waves done at Cornell University. Patrick R. M., Kantrowitz A.), Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem. 1955. Evanston, III, 1956, 255—263 (англ.)

Обзор. Библ. 13 назв. В. Басевич

71161. **Ударные волны в химической кинетике. Дальнейшее исследование скорости диссоциации молекулярного йода. Бриттон, Дейвидсон, Геман, Шотт** (Shock waves in chemical kinetics: further studies on the rate of dissociation of molecular iodine. Britton Doyle, Davidson Norman, Gehman William, Schott Garry), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 804—809 (англ.)

В развитие работы (РЖХим, 1956, 31975) по диссоциации J_2 в ударной волне (УВ) определены константы скорости р-ции рекомбинации: $J + J + M \rightleftarrows J_2 + M$ из $d(J_2)/dt = k_R (J)^2(M)$, при прохождении УВ в смесях J_2 с Ar, He, N_2, O_2, CO_2 при различных соотношениях конц-ий J_2 и инертного газа, напр. от 0,002 до 0,18 для J_2/Ar. На основании литературных данных (Blacman V., Office Naval Res. Tech. Rep., Princeton Univers., 1955) время релаксации для вибрационных степеней свободы в условиях опытов ($^1/_2$ *атм*) составляют: для N_2 (*μсек*) 360 (1100°K), 1700 (1300°), 480 (1740°), а времена реакции в тех же условиях в *μсек*: 1200, 75, 15. Для O_2 время релаксации 29 *μсек*, время р-ции 160 *μсек* при 1300 — 1400°K. Расчет т-р и плотностей в УВ для N_2 проводится без возбуждения вибрационных степеней свободы. k_R, измеренные в пределах т-р 1000—1600° в УВ, уменьшаются с повышением т-ры. Для эмпирич. ф-лы $k_R = A \exp(U/RT)$ получены: U (*кал/моль*): для Ar 4560 ± 320, He 7960 ± 1000, N_2 4830 ± 650, CO_2(9460); A (*л*^{2}*моль*$^{-2}$*сек*$^{-1}\cdot 10^{-8}$) для Ar 0,76, He 0,104, N_2 0,68, CO_2 1,3. Из сопоставления k_R в УВ и при комнатной т-ре, при фотодиссоциации J_2, получается значительно более низкая U, напр., для Ar 1500 вместо 4500 *кал/моль*, что объясняется неопределенностью в оценке т-р в УВ. А. Соколик

71162. **Ударные волны в химической кинетике. Скорость диссоциации молекулярного брома. Бриттон, Дейвидсон** (Shock waves in chemical kinetics. Rate of dissociation of molecular bromine. Britton Doyle, Davidson Norman), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 810—813 (англ.)

ХИМ

Диссоциация Br_2 при нагреве в ударной волне исследована в смесях с Ar при конц-ии Br_2 $3\cdot10^{-5}$ *моль/л* перед сжатием. Для 1%-ной смеси при 1400—2700° K константа k_R скорости р-ции рекомбинации: $M+X+X\rightarrow M+X_2$, где X — молекула галоида, $k_R = 2{,}0\cdot10^8 \times \times\exp[+1630(\pm3706)/RT]$. Таким образом, остается невыясненным вопрос о наличии отрицательного температурного коэф. для k_R. Это связано с недостаточной точностью определения константы скорости диссоциации k_D и константы равновесия диссоциации K, входящих в ф-лу: $k_R = k_D / K$. Точность определения k_R уменьшается с увеличением конц-ии Br_2 в смеси. Из сопоставления $k_R = 3{,}4\cdot10^8$ $л^2 моль^{-2} сек^{-1}$ при 1600° K с $k_R = 2{,}5\cdot10^9$ при комнатной т-ре из опытов с фотодиссоциацией Br_2 следует снижение k_R с повышением т-ры. См. также РЖХим, 1956, 31975. А. Соколик

71163. Скорость образования углерода при пиролизе ацетилена в ударных волнах. Атен, Грин (The rate of formation of carbon from the pyrolysis of acetylene in shock waves. Aten C. F., Greene E. F.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 162—166 (англ.)

Исследовались скорости образования углерода при пиролизе C_2H_2 в ударных волнах при 900—1700° K и давл. 2—8 *ат*. После прохождения ударной волны в газе найдены C_4H_2 и свободный углерод. Фотографированием спектров с временной разверткой обнаружено сплошное поглощение с интенсивностью, увеличивающейся в сторону коротких волн. Спектры испускания также указывают на сплошное излучение (наиболее интенсивное в красной части) с двумя максимумами при 4670 и 5750 A. Скорость выделения углерода регистрировалась по изменению прозрачности газа путем осциллографич. записи проходящего пучка света 4200 и 5750 A. Установлен 2-й порядок р-ции с константой скорости $4\cdot10^7\exp(-29\,000/RT)$, что соответствует опытам в области т-р 400—700° (Frank-Kamenetzky, Acta Physicochim., 1943, **18**, 148). В. Басевич

71164. Детонация в газах. IX. Изучение реакционной зоны путем измерений плотности газа. Кистяковский, Кидд (Gaseous detonations. IX. A study of the reaction zone by gas density measurements. Kistiakowsky G. B., Kydd P. H.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 824—835 (англ.)

Описано устройство для измерения плотностей газа в детонирующих газовых смесях по величине абсорбции мягких рентгеновских лучей в этих смесях; наличие хим. превращений в газовых смесях и разогрев смесей до сколь угодно высоких т-р не влияют на вид функциональной зависимости адсорбции от плотности. При давл. 0,1 *атм* и использовании в качестве компонента газовой смеси Xe, обладающего очень высокой адсорбционной способностью по отношению к рентгеновским лучам, получены кривые плотность — время для ряда газовых смесей; по пикам на этих кривых, шириной в несколько μсек., определена протяженность (τ) реакционной зоны детонационных волн. Обнаружено, что τ обратно пропорциональна начальному давлению детонирующего газа. Для стехиометрич. смесей $H_2 + O_2$ τ обратно пропорциональна парц. давлению H_2 (p_{H_2}) и не зависит от давления O_2. Разбавление смеси N_2 или парами H_2O не влияет на скорость р-ции, в то время как разбавление Xe или He увеличивает ее. Частичное замещение H_2 на CO не влияет на величину τ. При добавлении малых кол-в H_2 к стехиометрич. смесям $CO + O_2$ скорость р-ции увеличивается пропорционально $p_{H_2}^{1/2}$; добавки N_2 практически не действуют; CO_2 является сильным ингибитором. Скорости р-ции в случае смесей $CH_4 + O_2$ одного порядка со скоростями для $H_2 + O_2$, окисление C_2H_2 протекает со значительно большими скоростями. Полученные результаты в основном согласуются с гидродинамич. теорией детонации и качественно оправдывают предсказания кинетики; обсуждены причины колич. расхождения. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 60148. Г. Королев

71165. Исследование изменения радиуса и температуры поверхности испаряющейся капли при отсутствии макроскопической конвекции. Су, Айриг (A study of radius and surface temperature variations of an evaporating liquid droplet in the absence of macroscopic convection. Soo S. L., Ihrig H. K., Jr), Proc. Gas. Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955. Evanston, Ill., 1956, 35—47 (англ.)

При исследовании скорости испарения (СИ) сферич. капли жидкости в бесконечной неподвижной газовой среде с учетом нестационарности процесса принимается, что в начале СИ максимальна и соответствует испарению в вакуум, снижаясь далее до равновесной, на испарение жидкости. Равновесная т-ра капли определяется ур-нием $K_2/[\sqrt{a_2}(T_w-T_\infty)]=-L\sqrt{D}(C'_w-C_\infty)$, где T_∞, k_2 и a_2 — т-ра, теплопроводность и температуропроводность газовой среды, T_w — т-ра поверхности капли, L — теплота испарения, D — коэф. диффузии, C'_ω и C_∞ — конц-ия топлива на поверхности капли и в бесконечности. На примере числового расчета испарения капель изооктана диам. 50 и 940 μ показано, что нестационарная часть процесса завершается относительно быстро и сводится к нагреву капли до равновесной т-ры без испарения, поскольку радиус капли при этом уменьшается только на 0,1%. Приводятся безразмерные критерии, характеризующие как нестационарную, так и стационарную части процесса. В. Б.

71166. Стационарное горение жидкой капли с ограниченной скоростью реакции. Лорелл, Уайз, Карр (Steady — state burning of a liquid drop'et with finite reaction kinetics. Lorell Jack, Wise Henry, Carr Russell S.), Proc. Gas. Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955. Evanston, Ill., 1956, 27—34 (англ.) См. РЖХим, 1957, 7554, 37207.

71167. О поверхностной температуре горящих жидких нитроэфиров. Хилденбранд (Comments on surface temperatures of burning liquid nitrate esters. Hildenbrand D. L.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 7, 672 (англ.)

Вычисления автора показали, что горение нитроэфиров идет по механизму горения с испарением. Температурные градиенты в газе и жидкости не равны друг другу, величина зоны прогрева обратно пропорциональна скорости горения, т-ра поверхности сильно зависит от принятой при расчете энергии активации. А. Борисов

71168. Применение радиационной измерительной техники к определению температур газа в пламенах жидких топлив. Обл, Хейдман (The application of radiation measurement techniques to the determination of gas temperatures in liquid propellant flames. Auble Carmon M., Heidmann Marcus F.), Jet Propuls., 1955, **25**, № 9, 449—453, 467 (англ.)

Методом двухцветовой пирометрии измерены т-ры горения гептано-скипидарных смесей с жидким O_2 в цилиндрич. камере сгорания диам. 50,8 *мм* и длиной 686 *мм*. Измеренные т-ры, особенно вблизи головки камеры сгорания, превосходят средние теоретич. значения. Авторы приходят к выводу о непригодности этой методики для измерения абс. т-р в ракетных камерах сгорания, хотя она может быть использована для оценки полноты сгорания. В. Басевич

71169. Адиабаты Гюгонио для инертных твердых веществ и конденсированных ВВ. Лотон, Скид-

мор (Hugoniot curves for inert solids and condensed explosives. L a w t o n H., S k i d m o r e I. C.), Dics. Faraday Soc., 1956, № 22, 188—195. Discuss., 194—195, 212—226 (англ.)

Из измеренных скоростей ударной волны в твердых в-вах и массовых скоростей за ударной волной с помощью ур-ний сохранения массы и кол-ва движения определялся скачок плотности и давления в волне. Измерение скоростей ударной волны производилось с помощью ионизационных датчиков с воздушным зазором, а массовая скорость определялась по скорости движения границы между ВВ, инициирующим ударную волну, и исследуемым в-вом. Полученные адиабаты Гюгонио для мягкой стали и алюминия в области давл. 0—$0{,}3 \cdot 10^6$ *атм* и сжатия до 1,25 сравниваются с теоретическими и найденными экспериментально другими способами (Pack и др., Proc. Phys. Soc., 1948, 60, 1; РЖХим, 1956, 21910; 1957, 43828). Из условий непрерывности давления и скорости на границе раздела и из полученных данных авторы вычисляют давление и плотность в точке Жуге для заряда, дающего ударную волну (гексоген + ТНТ). А. Борисов

71170. Влияние размера частицы на горение однородных суспензий. Б р а у н и н г, Т а й л е р, К р о л л (Effect of particle size on combustion of uniform suspensions. B r o w n i n g J. A., T y l e r T. L., K r a l l W. G.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 142—147 (англ.)

Экспериментально определен нижний концентрационный предел (НКП) распространения пламени в однородных суспензиях *бис*-стеарамидометилена размером 10—90 μ при атмосферном давлении. Удовлетворительное макрораспределение суспензии в бомбе достигается вибрацией стенок бомбы и содержащегося в ней воздуха, а также принудительной циркуляцией воздуха, прекращающейся только непосредственно перед зажиганием, которое производится пережиганием током тонкой проволоки. Для исследованных суспензий НКП составляет 1,7—3,6% по весу топлива, причем минимальный НКП (1,7%) соответствует суспензиям размера 60—70 μ и повышается как при увеличении, так и при уменьшении размера. Максим. давление сгорания получается всегда в богатых смесях, наибольшее из них соответствует суспензиям миним. размера 10—20 μ. В. Басевич

71171. Изучение детонации пентолитовых стержней. С у л т а н о в (Detonation studies of pentolite sticks. S u l t a n o f f M o r t o n), J. Photogr. Sci., 1957, 5, № 2, 27—31 (англ.)

Путем фотографирования камерой с затвором Керра и камерой с вращающимся зеркалом получено, что детонационное свечение состоит из: 1) головной полосы с резкой задней границей (ЗГ) и размытой передней областью (ПО); 2) темной зоны (ТЗ), отделяющей интенсивное свечение воздушной (внешней) ударной волны, являющейся продолжением в воздухе головной полосы, от поверхности заряда и головную полосу от очень интенсивного свечения продуктов детонации. ЗГ головной полосы является фронтом детонации, а ПО — областью рассеянного от ЗГ света (но не свечением в хим. пике). Природа ТЗ неясна; она непрозрачна, не зависит от окружающей атмосферы и от чувствительности применяемой методики (Считают, что ТЗ очень ионизирована). Картина свечения совершенно сходна в круглых и квадратных стержнях. Существованием двух полос свечения объясняются получаемые для определения скорости детонации мощных ВВ фотографии со слабым свечением перед основным. А. Борисов

71172. К морфологии поверхностных окисных пленок. К о л л о н г, С и ф ф е р л е н (Sur la morphologie des pellicules superficielles d'oxydation. C o l l o n g u e s R., S i f f e r l e n R.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 10, 803—808. Discuss. 808—809 (франц.)

Исследована структура пленок FeO, полученных путем медленного окисления Fe в смесях $H_2O + H_2$ при 850°, и пленок Cu_2O, полученных окислением Cu на воздухе при той же т-ре. По данным рентгеноструктурного анализа при варьировании P_{H_2O}/P_{H_2} от 0,7 до 6,4 образующиеся пленки FeO насыщены Fe, что, по мнению авторов, объясняется диффузией ионов железа. Используя ранее разработанный метод электрополировки (РЖХим, 1957, 522), авторы показали, что при разложении FeO при т-рах $< 570°$ по р-ции $4FeO = Fe_3O_4 + Fe$ железо выделяется не только по краям кристаллов FeO, но и внутри каждого кристалла вдоль контуров субзерен. В отличие от истинных линий раздела между кристаллами границы субзерен мало чувствительны к электрохим. коррозии. На пленках Cu_2O после электрохим. полировки также проявляется внутренняя структура зерен. В. Вассерберг

71173. Реакции сплавов железо-никель с кислородом. Б р а б е р с, Х е й д е г е р, Б е р ч е н а л л (Les reactions des alliages fer-nickel avec l'oxygène. B r a b e r s M. J., H e i d e g e r W. J., B i r c h e n a l l C. E.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 10, 810—816. Discuss. 816 (франц.)

Исследовано окисление сплава нильвар (содержащего 36% Ni) и сплавов, содержащих 2,8—72,5% Ni. Пластинки толщиной 1,58 *мм*, предварительно частично окисленные с поверхности, выдерживали 7—20 дней при 1050 или 1095° в закрытой фарфоровой трубке в атмосфере O_2 или воздуха, после чего подвергали их хим., рентгеновскому и металлографич. анализам. Найдено, что сплав с 2,8% Ni дает окисную пленку, содержащую только вюстит; окислы сплавов с 6,40—15,06% Ni содержат вюстит и шпинель в различных соотношениях; окислы сплавов с 36—72,5% Ni содержат только шпинель. По мнению авторов, вюстит растворяет небольшие кол-ва Ni; магнетит образует, по-видимому, ряд твердых р-ров с ферритом Ni. Кроме того, имеется зона сосуществования трех фаз. Скорость окисления сплавов значительно ниже скорости окисления чистого Fe, даже если сплав содержит только 2,8—6,4% Ni; сплав с 10,38% Ni окисляется на несколько порядков медленнее чистого Fe. В. Вассерберг

71174. Новая глава химии. Реакции в твердой фазе. Б е р т р а н (Un nouveau chapitre de la chimie: les réactions entre solides. B e r t r a n d C l a u d e). La nature, 1957, № 3263, 93—99 (франц.)

Обзор различных типов превращений в твердой фазе, обсуждение их механизма и методов исследования. А. Ш.

71175. Термическое разложение оксалатов ряда марганец — цинк. IV. Термическое разложение оксалата закиси железа. К о р н и е н к о В. П., Ш а п о в а л о в а Л. Я. V. Термическое разложение оксалатов меди и цинка. К о р н и е н к о В. П., К и с и л ь Т. П., К р а с н о п е р о в а Ю. С., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, 76, 27—34; 35—46

IV. Волюмометрически изучена кинетика термич. разложения твердого $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (I) при 360—410°. Начиная с максим. скорости р-ции и до конца разложения, кинетика описывается топокинетич. ур-нием Ерофеева. Энергия активации р-ции равна 44 *ккал/моль* и близка по величине к энергии активации процессов термич. распада оксалатов Mn, Co и Ni. Состав газообразных продуктов разложения I мало изменяется в ходе р-ции.

V. Изучено термич. разложение $CuC_2O_4 \cdot 0{,}5H_2O$ (II) при 250—276° и $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (III) при 368—395°. Разложение I сопровождается вторичной р-цией ступенчатого восстановления CuO до Cu при действии CO. Раз-

XUM

ложение III не осложняется вторичными процессами. Термич. р-ции распада II и III характеризуются четко выраженными индукционными периодами и наличием максим. скоростей. Определенные из эксперим. данных энергии активации разложения II и III близки между собой (43200 и 44600 *кал/моль*). Это совпадение объясняется, по мнению авторов, однотипностью хим. акта, протекающего в кристаллич. решетке обоих в-в и определяющего скорость распада II и III. Авторы указывают, что автокаталитич. характер термич. распада II определяется прежде всего топохим. факторами, а не экзотермичностью р-ции. При распаде II обнаружено явление дезактивации реакционной зоны во времени. Показана применимость ур-ния Ерофеева к термич. разложению II и III. Часть III см. РЖХим, 1957, 30047. Л. Березкина

71176. Еще раз о статье М. М. Павлюченко «Кинетика разложения взрывчатых веществ». Белькевич П. И., Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1956, № 4, 165—166

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1957, 30038.

71177. Об ответе М. М. Павлюченко на критику его представлений о механизме реакций твердых веществ. Ерофеев Б. В., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 505—508

См. РЖХим, 1957, 7568.

71178. Основные свойства твердых тел и их каталитическая активность. Ноллер (Kennzeichnung und katalytische Wirkung von Festkörpern. Noller H.), Angew. Chem., 1956, 68, № 24, 761—776 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор современного состояния исследований в области гетерог. каталитич. р-ций газов на твердых телах. Библ. 108 назв. М. Сахаров

71179. О доказательстве катализа твердым продуктом реакций путем разрушения контакта между исходной и образующейся твердыми фазами. Осиновик Е. С., Сб. научн. работ. Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5 (1), 51—57

На примере термич. распада азида бария (I), оксалата ртути (II) и оксалата серебра (III) изучен катализ твердыми продуктами р-ции. Первичная фазовая граница продукт р-ции/исходное в-во получается для образцов I и II облучением потоком моноэнергетич. электронов, а для образцов III — облучением светом. Показано, что нарастание скорости термич. распада предварительно облученных образцов пропорционально площади облучения. Продукт р-ции оказывает ускоряющее действие лишь при наличии кристаллохим. соответствия с исходным в-вом. При изучении термич. распада образцов, растертых после облучения, ускорения не наблюдается, по мнению автора, из-за механич. разрушения фазовой границы продукт р-ции/исходное в-во. Л. Березкина

71180. Измерения электропроводности окиси меди в присутствии кислорода и закиси азота при различных давлениях и температурах. Боблетер, Фесслер (Leitfähigkeitsmessungen an Kupferoxyd bei verschiedenen Drucken und Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff und Stickoxydul. Bobleter O., Fessler E.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 2, 169-179 (нем.)

Проведены измерения электропроводности ($\varkappa$) CuO пленок при 200—800° в присутствии O_2, N_2, N_2O в условиях обратимого изменения $\varkappa$. Присутствие N_2 не оказывает существенного влияния на $\varkappa$ CuO-пленок. Зависимость $\lg \varkappa$ от обратной абс. т-ры при давлении воздуха 715 *мм* рт. ст. описывается кривой, состоящей из двух прямолинейных участков с энергиями активации 0,7 *эв* (при высоких т-рах) и 0,1 *эв* (при низких т-рах). Пересечение прямолинейных участков кривой соответствует т-ре 880° K, значительно более низкой, чем т-ра диссоциации CuO. Рост $\varkappa$ с увеличением давления $O_2(p_{O_2})$ происходит тем сильнее, чем ниже т-ра; авторы считают, что при низких т-рах величина $\varkappa$ в основном обусловлена адсорбированным O_2. Обнаруженное совпадение кривых $\varkappa - p_{O_2}$ с кривыми $\varkappa - p_{N_2O}/2$ (где p_{N_2O} — давление N_2O), по мнению авторов, указывает на возможность полной диссоциации N_2O на N_2 и O_2 на поверхности CuO. Пересчет данных Вагнера и Хауффе (Wagner C., Hauffe K. Z., Elektrochem., 1938, 44, 172) показывает, что на NiO также имеет место совпадение кривых $\varkappa - p_{N_2O}$ и $\varkappa - p_{N_2O}/2$. М. Сахаров

71181. Кинетика реакций на поверхностях твердых тел и проблема катализатора наибольшей активности. Темкин М. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 1, 3—26

Рассмотрена кинетика р-ций на катализаторах с однородной и неоднородной поверхностью (в идеальном и реальном адсорбированных слоях). Для р-ции $A_1 + A_2 + ... + B + B \rightleftarrows X_1 + X_2 + ... + Y_1 + Y_2 + ...$ предложена схема: 1) $A_1 + A_2 + ... + (\ ) \rightleftarrows X_1 + X_2 + + ... + (I)$, 2) $B_1 + B_2 + ... + (I) = Y_1 + Y_2 + ... + + (\ )$, где ( ) — свободное место поверхности катализатора, (I) — хим. адсорбированный промежуточный продукт. В указанную схему укладываются р-ции водяного газа, взаимодействия CO_2 и паров H_2O с углем, изотопного обмена, синтеза NH_3, контактного окисления SO_2, двойного разложения, для которых выведено в общем виде ур-ние кинетики. Показано, что максим. активность катализатора с однородной поверхностью соответствует половинное покрытие ее реагирующими в-вами; на неоднородной поверхности максим. активность достигается при протекании р-ции в области средних заполнений, причем на местах, вероятность заполнения которых равна $^1/_2$, скорость р-ции максимальна. При этих заполнениях скорость процесса на различных поверхностях зависит от степени неоднородности поверхности, а не от значения максим. энергии адсорбции; энергия активации при таких условиях также не должна зависеть от катализатора. Для р-ции, не очень удаленной от равновесия, оптимальная степень покрытия поверхности определяется условиями адсорбционно-хим. равновесия, отвечающего быстрой стадии; в системе, далекой от равновесия, условие максим. активности может быть сведено к термодинамич. характеристикам только в случае симметричных р-ций. Для р-ции двойного разложения условие максим. активности совпадает с полученным ранее (РЖХим, 1956, 35388). С. Киперман

71182. О различных типах связей при химической адсорбции на полупроводниках. Волькенштейн Ф. Ф. (Sur les différents types de liaison lors de l'adsorption chimique sur des semi-conducteurs. Wolkenstein T.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 2, 175—180 (франц.); Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 8, 916—923

См. РЖХим, 1956, 6529

71183. О механизме каталитического действия полупроводников. Волькенштейн Ф. Ф. (Sur le mécanisme de l'action catalytique des semi-conducteurs. Wolkenstein T.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 2, 181—184 (франц.); Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 8, 924—928

Изложение опубликованных работ автора (РЖХим, 1956, 6446, 6448)

71184. Кинетика реакции взаимодействия окиси углерода с водяным паром на кобальтовом катализаторе. Добровольская Н. В., Брунс Б. П., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 104—119

Циркуляционным методом изучена кинетика конверсии CO на Co-катализаторе при 190—230° и начальных давл.

10—30 *мм* рт. ст. Показано, что р-ция протекает в 2 стадии. Скорость р-ции (v) в 1-й стадии подчиняется ур-нию $v = K' P_{H_2O} / P_{H_2}$, где K'—константа, P_{H_2} и P_{H_2O}—парц. давления H_2 и паров H_2O. Во 2-й стадии, соответствующей стационарному состоянию, v постоянна при постоянном парц. давлении паров H_2O и подчиняется ур-нию $v = K'' P_{H_2O} / (P_{CO} + P_{H_2})^2$ (P_{CO} — парц. давление CO). Энергия активации для 2-й стадии р-ции найдена равной 39 200 *кал/моль*. М. Сахаров

71185. **Катализ и разложение изопропилового и *н*-бутилового спиртов на нихроме по данным газового анализа. Котелков Н. З.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 461—465

Проведены опыты по каталитич. разложению изопропилового и *н*-бутилового спиртов на нихромовой спирали до и после ее «обугливания». «Обугливание» нихрома при обычных условиях (без разбавления спирта CO_2) начинается при 350—375°, а при 450° разложение с углеобразованием становится равным 3,78% у изопропилового и 7,04% у *н*-бутилового спиртов. При 250—300° на «обугленном» нихроме при разбавлении спирта CO_2 имеет место в основном дегидратация, равная 68,44% для *н*-бутилового и 81,90% для изопропилового спиртов. При 450° наблюдается конверсия разбавленного CO_2 *н*-бутилового спирта, равная 2,88%. В. Фролов

71186. **Дегидрирующее действие жидких амальгам. Шваб, Хелл** (Dehydrierende Wirkung flüssiger Amalgame. Schwab G.-M., Hell A.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 1, 6—10 (нем.)

Изучено дегидрирование HCOOH на жидкий Hg и на амальгамах Hg, содержащих Cd, Cu, Ag и Pb (0,25—4 вес. %). Энергия активации р-ции (E) на Hg 50 *ккал/моль*. При добавлении к Hg указанных металлов E падает, достигая ~20 *ккал/моль* при максим. конц-ии добавленного металла. Снижение E сопровождается линейным уменьшением логарифма предэкспоненциального множителя константы скорости. Авторы объясняют падение E при добавлении Cd, Cu, Ag и Pb к Hg образованием растворимых интерметаллич. соединений, сопровождающимся уменьшением конц-ии свободных электронов. М. Сахаров

71187. **Бентонитовые глины как катализаторы эмульсионного окисления кумола. Кучер Р. В., Полонский Т. М., Ковбуз М. А.** (Бентонітові глини як каталізатори емульсійного окисления кумолу. Кучер Р. В., Полонський Т. М., Ковбуз М. О.), Доповіді АН УРСР, 1957, № 1, 42—45 (укр.; рез. русск., англ.)

Исследовано жидкофазное окисление кумола молекулярным O_2 в эмульсиях при использовании в качестве эмульгирующих агентов порошков бентонитовых глин горбского и пыжевского месторождений при 80° и соотношении фаз кумол : вода 1 : 4. Показано, что в отсутствие водн. фазы наличие бентонитов в реакционной смеси не ускоряет р-ции; при эмульсионном окислении кумола скорость образования гидроперекиси в присутствии различных катионзамещенных бентонитов тем больше, чем больше олеофильность порошков глины. Кислые бентониты замедляют изученную р-цию. Авторы объясняют действие бентонитовых глин тем, что частицы порошков, адсорбируя углеводород, «переносят» его в водн. фазу, в которой в основном и протекает процесс. В. Вассерберг

71188. **Тетрафтороборат серебра как катализатор электрофильного замещения в ароматическом ядре. Ола, Павлат, Кун** (Silver tetrafluoroborate as a catalyst in electrophilic aromatic substitutions. Oláh G., Pavláth A., Kuhn S.), Chemistry and Industry, 1957 № 2, 50 (англ.)

Предварительное краткое сообщение о высокой каталитич. активности $AgBF_4$, приготовленного по описанному ранее методу (Sharpe A. G., J. Chem. Soc., 1952, 4538), при р-циях электрофильного замещения; нитрование хлористым нитрилом, галоидирование элементарными галогенами, алкилирование галоидалкилами, ацилирование галоидацилами, введение метилсульфогруппы, формилирование фтористым формилом, сульфонирование хлорсульфоновой к-той и дейтерирование хлористым дейтерием в присутствии этого катализатора протекают быстро с почти колич. выходом. Высказано предположение, что в процессе р-ции образуется промежуточный комплекс $AgBF_4$ с ароматич. соединением. Г. Леви

71189. **Каталитическое гидрирование пиридина при одновременном алкилировании. Майрих, Нерад, Клоуда** (Katalytická alkylační hydrogenace pyridinu. Majrich A., Nerad Z., Klouda A.), Chem. listy, 1956, **50**, № 12, 2038—2039 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 1060—1062 (нем.; рез. русск.)

Гидрирование пиридина с образованием алкилпиперидинов проведено в спирт. р-ре на катализаторах Лангенбека, полученных из смешанных формиатов Mg и Ni и из смешанных оксалатов Mg и Ni (РЖХим, 1953, 6195; 1955, 31270). При давл. 100 *ат* и 205—210° получены выходы N-этилпиперидина: над формиатным катализатором 93,2%; над оксалатным катализатором 95,9%; над скелетным Ni-катализатором 87,8%. Jan Kovář

71190 Д. **Каталитическое гидрирование циклических углеводородов с системой сопряженных двойных связей. Полковников Б. Д.** Автореф. дис. канд. хим. н., Ин-т орган. химии, АН СССР, М., 1957

См. также: раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты** Реакционная способность и строение 70868, 70871, 70888, 71448, 71452, 71453, 71455, 71456, 71458—71460, 71462. Кинетика и механизмы р-ций 71449, 71457, 71461, 71463—71468, 71474—71481, 71484, 71486—71495, 71497, 71498. Гетерогенный органич. катализ 71478—71480. Произ-во и св-ва катализаторов 71554, 73191, 72545, 72567. Каталитические процессы 72510, 72548, 72568. Адсорбция 70936, 71392. Топохимия: обзор 72233

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

71191. **Цепные реакции, развивающиеся при помощи фотонов, и коротковолновой фотолиз озона. Бенсон** (Photon propagated chain reactions and the short wavelength photolysis of ozone. Benson Sidney W.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1351—1352 (англ.)

Предполагается, что атомы O в состоянии ^1D, образующиеся при диссоциации молекул O_3 под действием радиации ($\lambda < 3100$ A), могут затем реагировать с O_3 с образованием двух возбужденных молекул кислорода: $[^3\Sigma^-_g]O_2$ и $[^3\Sigma^-_u]O_2$. Поскольку среднее время жизни при высвечивании ($\lambda \sim 2000$A) молекулы $[^3\Sigma^-_u]O_2$ (10^{-4}—10^{-3} сек.) значительно меньше, чем среднее время жизни ее (~80 сек.) при р-ции $[^3\Sigma_u^-]O_2 + M \rightarrow [^3P]O + [^1D]O + M$ (1), где M — инертная частица, наиболее вероятным путем продолжения цепи является регенерация носителя цепи O не по р-ции (1), а в результате диссоциации молекулы O_3 под действием фотона, возникшего при высвечивании. Фотон, таким образом, наряду с атомом O играет роль носителя цепи. Обрывом цепей в этом случае, наряду с рекомбинацией атомов O, явля-

ХИМ

ется также рассеяние радиации ($\lambda \sim 2000$A), а также дезактивация молекул $[^3\Sigma u^-]O_2$ столкновением. Г. Королев

71192. Кинетика газофазного фотохлорирования трихлорэтилена. Дейнтон, Ломакс, Уэстон (The kinetics of the gas-phase photochlorination of trichloroethylene. Dainton F. S., Lomax D. A., Weston M.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 4, 460—467 (англ.)

Скорость фотохим. хлорирования трихлорэтилена (I) при 80—140° и начальных давл. I 5—40, Cl_2 25—200 *мм* рт. ст. (λ 3650A) описывается ур-нием $V = k_0 I^{1/2} [Cl_2]$ (I — интенсивность света); при давл. I <8 *мм* рт. ст. скорость хлорирования пропорциональна также конц-ии I (скорость р-ции определялась по изменению давления в системе). Методом вращающегося сектора определена средняя продолжительность жизни свободных радикалов и, исходя из схемы, предложенной ранее (Muller, Schumacher, Z. phys. Chem., 1937, B35, 455): $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl \cdot Cl + A \rightarrow \cdot ACl, Cl_2 + \cdot ACl \rightarrow ACl_2 + Cl$ (1)$\cdot$ $2ACl \cdot \rightarrow$ неактивный продукт (2), найдены ур-ния для констант $k_1 = (3{,}0 \mp 1{,}0) \cdot 10^8 \exp(-(5{,}1 \mp 2{,}0)\ RT)$, $k_2 = (3{,}6 \mp 2{,}0) \times 10^9 \exp(-(0{,}5 \mp 0{,}2)/RT)$ и для константы скорости брутто-реакции $k_0 = (7{,}1 \mp 0{,}6) \cdot 10^3 \exp[-(4{,}9 \mp 0{,}1)\ RT]$. А. Праведников

71193. Фотоокисление диэтилкетона. Джолли (The photooxidation of diethyl ketone. Jolley J. Eric), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1537—1542 (англ.)

При 35—150° и давлениях O_2 (p) 0,022—40 *мм* рт. ст. измерены квантовые выхода (Ф) CO, CO_2, CH_3CHO и $C_2H_4 + C_2H_6$, образующихся при фотоокислении (λ 2300—3200 A) $(C_2H_5)_2CO$ (I), а также Ф для расходования O_2 по ходу р-ции. CH_3CHO определялся колориметрически в виде соединения с *п*-гидроксидифенилом. В продуктах р-ции pH-метрически обнаружены органич. к-ты. При комнатной т-ре Ф не зависят от интенсивности (I) света, а при 150° являются линейной функцией $I^{1/2}$. При увеличении p все Ф проходят через максимум, кроме Ф CO, который падает с ростом p (при т-рах $\leqslant$ 100°); Ф для $C_2H_4 + C_2H_6$ очень малы (0,04—0,15) и резко падают с увеличением p (0,022—0,5 *мм* рт. ст.), откуда следует, что р-ция $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_5OO$ (9) протекает неизмеримо быстрее, чем $C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$. Предложен цепной механизм фотоокисления, включающий радикалы C_2H_5O и C_2H_5-COC_2H_4 (II) в качестве основных носителей цепей. Поскольку Ф (CO) очень мал при больших p ($\sim$30 *мм* рт. ст.), предполагается, что при р-ции $C_2H_5CO + O_2$ образование CO не происходит. Так как скорости образования CH_3CHO и CO_2 параллельны, считается, что при р-ции II + O_2 образуется CH_3CHO, CO_2 и C_2H_5. Найдено отношение предэкспонентов (A) и разность энергий активации (E) для р-ций $C_2H_5CO = CO + C_2H_5$ (2) и $C_2H_5CO + O_2 = CO_2 + C_2H_5O$ (3); $A_2/A_3 \approx 10^3$, $E_2 - E_3 \approx 13$ *ккал/моль*. Отношение констант скоростей (k) для р-ций $C_2H_5O + I = C_2H_5OH + II$ (5) и $C_2H_5O + O_2 \rightarrow CH_3CHO + HO_2$ (7) при 35° равно $k_7/k_5 = 10 \pm 5$. При 35° величина k_9 уменьшается от 0,8 до $0{,}4 \cdot 10^{-11}$ *см³/моль сек* при увеличении p от 0,033 до 0,165 *мм* рт. ст., а при 150° — от 3,1 до $1{,}2 \cdot 10^{-11}$; $A_9 \approx 10^{-3}$. При фотореакции в смесях I + NO при 35° в качестве основного продукта получался N_2. Г. К.

71194. Фотоокисление воды красителями на поверхности полупроводников. Корсуновский Г. А., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 4, 853—855

Исследовано фотовосстановление метиленового голубого (M) на ZnO с зернами размером 1 μ, двуокиси TiO_2 с зернами 2—3 μ и CdS с зернами 0,5—1 μ. В качестве индикатора на возникающие радикалы OH использована р-ция гидроксилирования бензола. Освещение Hg-линией 366 *mμ* эвакуированного $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M* р-ра M в насыщ. водн. р-ре бензола в присутствии порошка ZnO приводит к обесцвечиванию M. В спектре поглощения дистиллята обнаружена полоса поглощения фенола. Конц-ия фенола приблизительно вдвое меньше конц-ии растворенного M, что соответствует фотореакции: $e + M \rightarrow M^-$; $M^- + H_2O \rightarrow MH + OH^-$; $2MH \rightarrow MH_2 + M$; $OH^- + ZnO^+ \rightarrow ZnO[OH]$(адс.); $2OH + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5OH + H_2O$. Приблизительно такое же кол-во фенола образуется при проведении р-ции с TiO_2. В присутствии воздуха выход фенола при освещении суспензии CdS в несколько раз ниже, чем при освещении суспензий ZnO и TiO_2. Радикалы OH взаимодействуют с H_2S, образующимся при частичном гидролизе CdS. Окисление H_2S до H_2SO_4 подтверждается качеств. р-цией на SO_4^{2-}. Освещение суспензий CdS в вакууме приводит к незначительному выцветанию M как в водн., так и водно-бензольном р-рах M. При этом не обнаружены фенол или H_2SO_4. Н. Верещинский

71195. Химические превращения, вызванные излучением высокой энергии. Результаты и перспективы. Вермей (Transformations chimiques induites par les rayonnements de haute énergie. Résultats et perspectives. Vermeil Catherine), Inds atom., 1957, № 6, 15—24 (франц.)

Популярное изложение. Х. Багдасарьян

71196. Теория радиационной химии. IV. Химические реакции в треке, состоящем из *N* частиц. Мончик, Маги, Самуэл (Theory of radiation chemistry. IV. Chemical reactions in the general track composed of N particles. Monchick L., Magee J. L., Samuel A. H.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 935—941 (англ.)

Рассматривается система, состоящая из N радикалов, неоднородно распределенных в объеме. Выведены ур-ния, описывающие диффузию и рекомбинацию в треке. Учитывается корреляция относительного распределения радикалов. Использованный приближенный метод значительно упрощает решение задачи. Ранее полученные решения отвечают предельному случаю — отсутствию корреляции. Результаты расчетов применяются к случаю радиолиза воды при облучении γ-лучами и быстрыми электронами. В конечные ф-лы входит много параметров, значения которых не известны с необходимой точностью. Часть III см. РЖХим, 1957, 18658. Ю. Чизмаджев

71197. Химические аспекты разряда Гейгера — Мюллера. II. Счетчик из смеси пропанол-2 — аргон. Кайсер, Джонстон (Chemical aspects of the Ceiger — Müller discharge. II. The 2-propanol — argon counter. Kiser Robert W., Johnston W. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 811—813 (англ.)

Смесь 9,1 *мм* рт. ст. пропанола-2 (I) и 82,9 *мм* рт. ст. Ar, заполняющая счетчик Гейгера — Мюллера, облучалась γ-лучами Co^{60}. Интенсивность облучения 2×10^4 импульсов за 1 мин.; за 1 импульс образовывалось $(2{,}25 \pm 0{,}13) \cdot 10^9$ электронов. При масс-спектрометрич. анализе продуктов разложения I определены этанол и пропилен, но не обнаружены C_2H_4, C_2H_2, C_3H_8, аллилен, CH_3OH, HCHO, CO_2. Разложение I подчиняется ур-нию 1-го порядка, константа $1{,}17 \cdot 10^{-18}$ на 1 электрон. В случае разложения I уд. электронный выход 55,5, тогда как для счетчика, заполненного смесью этанол-Ar, уд. электронный выход разложения этанола 285. Возбужденные при столкновении с электроном молекулы I диссоциируют реже, чем молекулы этанола, вследствие бóльшего числа колебательных степеней свободы. Длительность службы счетчика Гейгера — Мюллера определяется разложением I, которое приблизительно описывается стехиометрич. ур-нием $14\ I = 9C_2H_5OH + 8CH_3CH = CH_2 + 5H_2O$. Часть I см РЖХим, 1957, 471. И. Верещинский

71198. Радиализ *н*-гексана при действии электронов и γ-лучей. Дьюхерст, Уинслоу (Electron and

XUM

γ-ray radiolysis of *n*-hexane. D e w h u r s t H. A., W i n s l o w E. H.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 4, 969—970 (англ.)

Эвакуированный жидкий *н*-гексан облучался потоком 800 *кв* электронов при мощности дозы $8{,}7 \cdot 10^{20}$ *эв/г мин* или γ-излучением Co^{60} при мощности дозы $2{,}2 \cdot 10^{17}$ *эв/г мин*. Продукты радиолиза анализировались методом газожидкостной распределительной хроматографии. Соотношения кол-в углеводородов фракции $(C_2 - C_5)/(C_8 - C_{10})$ и $C_{12}/(C_8 - C_{10})$ равны соответственно 0,42 и 1,9 для потока электронов (интегральная доза $6{,}8 \cdot 10^{21}$ *эв/г*) и 1,1 и 3,5 для γ-лучей (интегральная доза $6{,}8 \cdot 10^{21}$ *эв/г*). Различие связано преимущественно с различием в кол-ве образующихся углеводородов фракции $C_8 - C_{10}$. В случае очень больших мощностей дозы, когда поглощение энергии приближается к гомогенному, приобретает значение взаимодействие между «шпорами» треков, приводящее к увеличению доли углеводородов фракции $C_8 - C_{10}$. И. Верещинский

71199. **Радиолиз три-*н*-бутилфосфата. В и л ь я м с, У и л к и н с о н, Р и г г** (Radiolysis of tri-*n*-butyl phosphate. W i l l i a m s T. F., W i l k i n s o n R. W., R i g g T.), Nature, 1957, **179**, № 4558, 540 (англ.)

При облучении чистого три-*н* бутилфосфата (I) электронами с энергией 1 *Мэв*, получаемыми на генераторе Ван-де-Граафа, образуются кислые продукты и газ. Кислые продукты после экстрагирования идентифицировались методом хроматографии на бумаге и по ИК-спектрам. Радиационно-хим. выходы: ди-*н*-бутилфосфата 1,5; моно-*н*-бутилфосфата 0,17; газа, летучего при −196° (95% H_2 и 5% CH_4), 1,1; газов фракции C_2 (смесь C_2H_6 и C_2H_4) 0,2; газов фракции C_3 и C_4 0,4. Облучение на воздухе и в вакууме при мощности дозы $3{,}5 \cdot 10^{19}$ *эв/мл мин* не приводит к различию в радиационно-хим. выходах кислых фосфатов. При облучении I, предварительно насыщ. водой и содержащего 6,4 вес.% воды, радиационно-хим. выход суммы ди- и моно-*н*-бутилфосфатов снижается до 0,9. В насыщ. водой I при интегральной дозе $8 \cdot 10^{21}$ *эв/мл* в продуктах разложения не обнаружены спирт или альдегид, отсутствие которых не согласуется с предположением о гидролизе I, индуцируемом излучением. И. Верещинский

71200. **Действие ионизирующих излучений на водные растворы этилена и ацетилена в присутствии кислорода. К л е й, Д ж о н с о н, У э й с с** (The action of ionising radiations on aqueous solutions of ethylene and acetylene in the presence of oxygen. C l a y P. G., J o h n s o n G. R. A., W e i s s J.), Proc. Chem. Soc., 1957, March, 96—97 (англ.)

Водные р-ра углеводорода или смеси углеводорода с O_2 при общем давл. 1 *атм* подвергались действию рентгеновского излучения (200 *кв*, 15 *ма*) при мощности дозы $2{,}1 \cdot 10^{17}$ *эв/мл мин* или γ-лучей Co^{60} при мощности дозы $6{,}0 \cdot 10^{16}$ *эв/мл мин* и интегральных дозах $2{,}4 \cdot 10^{17}$—$4{,}2 \cdot 10^{18}$ *эв/мл*. При облучении р-ров $C_2H_4 + O_2$ образуются H_2O_2, CH_3CHO, HCHO, гликольальдегид, а также органич. гидроперекиси. При pH 1,2 и соотношениях C_2H_4: O_2 равных 0,11; 3,0 и 9,0, радиационно-хим. выходы *G* (CH_3COH + HCOH) соответственно равны 1,9; 3,1 и 3,3, *G* ($HOCH_2CHO$) 1,5; 2,1 и 2,0, *G* (H_2O_2) 2,8; 2,5 и 2,4, *G* (RO_2H) 0,6; 0,4 и 0,3. При увеличении pH уменьшается *G* (CH_3COH + HCOH). *G* $(-O_2)$ ∼5—6. В присутствии сульфата Fe (2+) возрастают *G* (альдегидов) и *G* (Fe^{3+}). В р-рах C_2H_4, облученных в отсутствии O_2, образуются CH_3CHO и масляный альдегид, но не образуются HCOH и $HOCH_2CHO$. При больших интегральных дозах образуется белое твердое в-во, вероятно полимер этилена, а в р-рах $C_2H_2 + O_2$ — глиоксаль (*G* 8—10), H_2O_2 (*G* 2,6) и малые кол-ва органич. гидроперекиси. И. В.

71201. **Окисление растворов уксусная кислота — кислород, индуцированное излучением. Г а р р и с о н, Х е й м о н д, Б е н н е т т, К о л** (Radiation-induced oxidation of acetic acid-oxygen solutions. G a r r i s o n W a r r e n M., H a y m o n d H e r m a n R., B e n n e t t W i n i f r e d, C o l e S i b y l), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1282 (англ.)

Насыщенные O_2 0,25 *M* р-ры CH_3OOH, содержащие CH_3C^1OOH и C^1H_3COOH, облучались ионами He с энергией 40 *Мэв*, получаемыми на 60-дюймовом циклотроне. Начальные выходы гликолевой, глиоксилиевой и щавелевой к-ты по существу не зависят от интегральной дозы в интервале 0,001—0,01 *μа час*. Окисление происходит вследствие протекания параллельных р-ций с участием радикала O_2CH_2CCOH. Глиоксилиевая к-та и HCHO образуются по р-циям $2O_2CH_2COOH \rightarrow O_2 + 2OCH_2COOH$; $OCH_2COOH + O_2$ $(HO\cdot) \rightarrow CHOCCOH + HO_2(H_2O_2)$ или $\rightarrow CH_2O + CO_2 + HO_2(H_2O_2)$. Выход щавелевой и гликолевой к-т в примерно равных мол. кол-вах показывает, что их образование может происходить по р-циям $O_2CH_2COOH + OCH_2COOH \rightarrow (COOH)_2 + CH_2OHCOOH$ или $2O_2CH_2COOH \rightarrow (COOH)_2 + HO_2CH_2COOH$. В последнем случае гликолевая к-та образуется при гидролизе HO_2CH_2COOH. И. Верещинский

71202. **Влияние гамма-лучей на дитизон в некоторых органических растворителях. У и л к и н с о н, Ф и т ч е с** (Effect of gamma-rays on dithizone in some organic solvents. W i l k i n s o n J., F i t c h e s H. J. M.), Nature, 1957, **179**, № 4565, 863—864 (англ.)

Действие γ-излучения Co^{60} (500 *кюри*) или Sb^{124} (2 *кюри*) на р-ры дитизона (I) в CCl_4 и $CHCl_3$ приводит к уменьшению оптич. плотности р-ров (мол. коэф. экстинкции соответственно равны 26 060 для 620 *мμ* и 26 190 для 605 *мμ*). Радиационно-хим. выход разложения I в CCl_4 составляет в 1,8, 0,176 и $0{,}065 \cdot 10^{-3}$ *M* р-рах соответственно 38,3, 29,3 и 22,0 и в насыщ. воздухом р-ре в 3 раза больше, чем в не со- не зависит от присутствия воздуха. В $CHCl_3$ выход держащем воздуха. В насыщ. воздухом р-ре в $CHCl_3$ после действия излучения происходит р-ция, приводящая к увеличению оптич. плотности, скорость р-ции увеличивается при встряхивании р-ра с водой. Послерадиационная р-ция в р-рах I в смеси $CCl_4 + C_2H_5OH$ или $CHCl_3 + C_2H_5OH$ приводит к уменьшению оптич. плотности. И. Верещинский

71203. **Реакция Сциларда — Чалмерса в кобальтицианиде калия. Р а у ш е р, Х а р б о т л** (The Szilard — Chalmers reaction in potassium cobalticyanide. R a u s c h e r H e r b e r t, H a r b o t t l e G a r m a n), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 3-4, 155—170 (англ.)

Исследовано распределение активности Co^{60} среди продуктов нейтронного облучения (ПНО) кристаллич. $K_3Fe(CN)_6$ (I) после его растворения. Для колич. определения удерживания радиоактивности (УР) в виде кобальтицианидных комплексов применялось отделение образовавшихся соединений Co (2+) путем бензольной экстракции из α-нитрозо-β-нафтольных р-ров с pH 5,4. Для определения ПНО применялся метод электрофореза на бумаге (с градиентом постоянного напряжения в 10—16 *в/см*), названный авторами «ионографическим». Идентификация ПНО по зонам распределения на электрофоретич. гистограммах проводилась путем сравнения с данными для синтетически полученных соответствующих меченых комплексов Co. УР увеличивается с повышением т-ры облучения. Выдерживание I после облучения при повышенных т-рах приводит к увеличению УР с 30—40% в пределе до 63%. Предельное значение УР достигается тем быстрее, чем выше т-ра, при которой выдерживается I. γ-Облучение кристаллов I, предварительно подвергнутых нейтронному облучению, приводит к по-

XUM

вышению УР и придает кристаллам фиолетовую окраску. При данных условиях выдерживания облученного I получающиеся гексакобальтицианидные ионы обладают одинаковой активностью независимо от pH р-рителя. Активность, получающаяся в виде Co (2+), достигает 50% и выше при использовании кислых и слабокислых р-рителей (pH⩽5,4), но падает до 10% при растворении I в конц. аммиаке. Предполагается, что активный Co (2+) образуется в результате вторичных р-ций при растворении активных пента- и тетракобальтицианидных комплексов. Скорость конкурирующей с р-цией восстановления этих комплексов р-ции их гидратации также зависит от pH р-рителя. В конц. аммиаке наряду с гидратацией протекает и аминирование. Выдерживание облученных кристаллов I приводит к рекомбинации низших кобальтицианидных комплексов с CN−. Антирадиационная устойчивость I позволяет использовать его для получения радиокобальта с высокой уд. активностью (5,8 *мкюри/мг* и выше). Контрольными опытами было установлено отсутствие изотопного обмена между Co (2+) и кобальтицианидными комплексами в р-ре. Б. Каплан

71204. Современное состояние фотографических проблем. Эггерс, Клейн, Матеец (Neuere Vorstellungen über photographische Probleme. Eggers J., Klein Eberhard, Matejec R.), Angew. Chem., 1957, 69, № 9, 291—301 (нем.)

Обзор. Библ. 48 назв. Х. Багдасарьян

71205. Оптическое поглощение кристаллов AgCl и AgBr. Окамото (Optische Absorption von Silberchlorid- und Silberbromid-Kristallen. Okamoto Yasushi. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. IIa, 1956, № 14, 275—283) (нем.)

Произведены прецизионные измерения коэф. поглощения *k* на длинноволновой границе собственного поглощения кристаллов AgCl (I) и AgBr (II) в спектральной области ~180—660 *мμ* и при т-рах 20—700° K. Толщина образцов изменялась от ~0,6 μ (сублиматы) до 22 *мм* (монокристаллы). При 90° K и еще отчетливее при 20° K обнаружена тонкая структура с несколькими максимумами. Первая наиболее длинноволновая полоса поглощения лежит при 5,13 *эв* у I, и 4,29 *эв* у II, что совпадает со значениями, вычисленными по ф-ле Гильша и Поля. Вторая полоса отстоит от 1-й на ~0,1 *эв* у I и 0,55 *эв* у II, что совпадает с величиной дублетного расщепления основного состояния атомов Cl и Br. Эти свойства спектров I и II, а также ширина и форма полос и их зависимость от т-ры аналогичны таковым у щелочногалоидных кристаллов. На этом основании тонкая структура приписана возбуждению экситона. На крайнем длинноволновом спаде кривой поглощения в области ~350 *мμ* для I и ~400 *мμ* для II при 20° K (при $k < 10^2$ *мм*$^{-1}$) расположена площадка поглощения, аналогичная площадке у Ge и Si и приписанная переходу из зоны в зону с образованием свободных фотоэлектронов. При повышении т-ры до 700° K граница поглощения сильно смещается в сторону длинных волн. А. Хейнман

71206. К теории физического созревания фотографических эмульсий. Ляликов К. С., Успехи научн. фотографии, 1957, 5, 39—54

Обзор. Библ. 13 назв. А. Хейнман

71207. Кристаллизация галогенидов серебра в фотографических эмульсиях. IV. Электронно-микроскопическое изучение йодосеребряных эмульсий. Жарков В. Н., Добросердова Е. П., Панфилова Л. Н., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 2, 103—105

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1957, 18665) исследовано физ. созревание очень мелкозернистых AgJ-эмульсий. В образовании крупнозернистой компоненты в эмульсиях всех типов основную роль играет коалесценция. В безаммиачных эмульсиях созревание в течение 1 часа при 70° приводит к весьма незначительному росту зерен за счет перекристаллизации и появлению большого числа ограненных форм (в основном октаэдры — трехгранники со срезанными углами и шестигранники). Избыток KJ или $AgNO_3$ способствует оствальдовскому созреванию. В аммиачных эмульсиях средний размер зерен больше, чем в безаммиачных. Только в двух аммиачных эмульсиях с 10 и 30%-ным избытком при часовом созревании при 70° получено значительное кол-во зерен с размером больше колл. частиц. Гранулометрич. характеристики всех эмульсий неудовлетворительны с практич. точки зрения. Отмечена принципиальная возможность практич. применения чистых AgJ-эмульсий. Часть III см. РЖХим, 1957, 44140. А. Хейнман

71208. Фотохимия сенсибилизированных кристаллов галоидного серебра. Фольке (Photochemie in sensibilisierten Silberhalogenidkristallen. Volke Christian), Ann. Physik, 1957, 19, № 3—5, 203—228 (нем.)

Методом измерения спектров поглощения в области 400—1000 *мμ* исследованы фотохим. свойства кристаллов $AgBr$-Ag_2S (I), $AgBr$-Ag_2Se (II), $AgBr$-Ag_2Te (III), $AgCl$-Ag_2S (IV) и $AgCl$-Ag_2Se (V), содержащих 0,01—0,03 мол.% указанных примесей. Положение примесных полос поглощения (ПП) в спектре кристаллов, быстро охлажд. до —180°: **I** 493 *мμ*, **II** 512 *мμ*, **III** 543 *мμ*, **IV** 455 *мμ*, **V** 473 *мμ*. Эти полосы приписаны ионам S^{2-}, Se^{2-} и Te^{2-} в узлах решетки. При 20° эти ионы дают комплексы с собственными дефектами решетки, и появляются более длинноволновые ПП. Освещение в области примесных ПП при 20° создает широкие колл. ПП при 560 (I), 590 (II), 645 (III), 520 (IV) и 600 *мμ* (V). Освещение в области примесных ПП при —180° в случае **IV** и **V** и при —165 и выше в случае I, II и III (при —180° эти кристаллы не светочувствительны) создает широкие ПП при 950 (I), 820 (II), 720 (III), 750 (IV) и 690 (V). Эти ПП приписаны крупным комплексам между примесными ионами и дефектами. Квантовый выход η центров поглощения, обусловливающих соответствующие ПП, не зависит от длины волны света, но сильно зависит от т-ры и предварительной термич. и механич. обработки кристалла. При 20° η для всех кристаллов равен 0,3—0,8, т. е. не зависит от природы примеси. При —120 до —180° η имеет порядок тысячных и сотых долей единицы. На основании исследования зависимости η от обработки кристалла сделан вывод, что светочувствительность кристаллов повышается с конц-ией изолированных примесных анионов в узлах решетки. Это противоречит выводам Стасева (Stasiw O., Z. Phys., 1951, 130, 39). В остальном результаты интерпретируются на основе моделей дефектов Стасева. А. Хейнман

71209. Механизм сенсибилизации галогенидов серебра благородными металлами. Фаленс (Sur le mécanisme de la sensibilisation des halogénures d'argent par les métaux précieux. Faelens P.), Sci. et inds photogr., 1957, 28, № 5, 191—193 (франц.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 57602) исследована природа коричнево-красного продукта, образующегося на поверхности частиц суспензии AgBr при добавлении р-ра $HAuCl_4$. Этот продукт растворяется в HCl и царской водке, тогда как пленка металлич. Au, полученная восстановлением этого продукта, и колл. Au, адсорбированное на AgBr, растворяются только в царской водке. Такие же результаты получены при действии на AgBr р-ров K_2PtCl_4 и $(NH_4)_2PdCl_4$. Сделан вывод, что окраска AgBr обусловлена адсорбцией продуктов гидролиза благородных металлов. В случае сенсибилизации роданатом Au

окрашенный продукт растворяется только в царской водке и идентифицирован как металлич. Au. Оптимальная сенсибилизация достигается при конц-иях $HAuCl_4$ значительно ниже вызывающих окрашивание AgBr. Автор заключает, что центрами чувствительности является металлич. Au, образующееся при восстановлении адсорбированных продуктов гидролиза $HAuCl_4$. А. Хейнман

71210. **О комплексных соединениях полиметиновых красителей с ионами серебра. Об образовании серебряных комплексов карбо- и поликарбо-цианинами. Покровская К. И., Левкоев И. И., Натансон С. В.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 1, 161—171

Потенциометрически с применением серебряного электрода (Calzavara E., Sci. Ind. Phot., 1932, **3**, 41) проведено исследование способности к р-ции комплексообразования с ионами Ag^+ для 32 симметричных цианиновых красителей (I), отличающихся характером гетероциклич. остатков и длиной полиметиленовой цепи. С повышением степени основности I реакционноспособность I при комплексообразовании с Ag возрастает и, следовательно, также увеличивается вуалирующее действие, вызываемое ими в фотографич. слоях. Г. Королев

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

71211. **Экспериментальные исследования некоторых свойств растворов. Козен** (Étude expérimentale de quelques propriétés des solutions. Causin A.), Inform. scient., 1957, **12**, № 2, 39—58 (франц.)

Популярный очерк о методах исследования диффузии растворенных в-в в воде, миграции их через целлофановые мембраны, диффузии в геле желатины, измерения осмотич. давления, изучения явлений адсорбции и свойств колл. р-ров с применением электрофореза. В. Анохин

71212. **Исследование растворов неэлектролитов методом соответственных состояний. Скотт** (Corresponding states treatment of nonelectrolyte solutions. Scott Robert L.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 193—205 (англ.)

Излагается ряд крит. замечаний по поводу теорий р-ров Пригожина и сотрудников (J. Chem. Phys., 1952, **20**, 49), Солсберга и Керквуда (РЖХим, 1956, 15687), использующих метод соответственных состояний. Автор считает серьезным недостатком ячеечных моделей р-ров отсутствие согласия опытных и теор. рассчитанных термодинамич. свойств чистых жидкостей. Автор развивает свой вариант теории р-ров, в основе которой лежит применение метода соответственных состояний и эмпирич. ур-ния состояния. Рассмотрены 4 типа жидких смесей, характеризующихся определенными видами межмолекулярных взаимодействий и размерами частиц, составляющих р-р. Если предположить существование двух сортов «ячеек» в смеси, которые характерны для каждого компонента, то полученные результаты согласуются с опытом по крайней мере не хуже, чем выводы прежних теорий. Как и в прежних теориях, предсказывается эффект сжатия для определенного класса р-ров с дисперсионным взаимодействием. Установлено, что в любой теории, использующей метод соответственных состояний, энтропия смешения не соответствует вычисленной для идеального процесса ни при постоянном объеме, ни при постоянном давлении. Н. Хомутов

71213. **Концепция силы и трения при диффузии в мультикомпонентных системах. Ламм** (The force and friction conception in the diffusion of multicomponent systems. Lamm Ole), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 2, 362—364 (англ.)

Теоретическая заметка. Обратные соотношения (типа $R_{ik} = R_{ki}$) термодинамики необратимых процессов исследованы с точки зрения концепции движущей силы и трения для чистой диффузии (РЖХим, 1957, 44145). В тех случаях, когда эта теория приложима, обратные соотношения могут не являться необходимыми. Справедливость этого вывода показана для относительных потоков, тогда как введение для потоков спец. координатной системы отсчета приводит к ур-ниям, для которых обратные соотношения всегда неверны. Теория силы и трения содержит величины, имеющие прямой физ. смысл, а именно: коэф. трения $\Phi_{i(j)}$, т. е. мол. коэф. трения компонента i по отношению к компоненту j. Эти коэф. сравниваются с коэф. трения, вводимыми в теории Онзагера (Onsager L., Ann. N. Y. Acad. Sci., 1945, **46**, 241). С. Френкель

71214. **Аналитическое определение координаты отсчета при исследовании процессов диффузии и седиментации. Ламм** (An analytical treatment of a reference coordinate for the diffusion and sedimentation processes. Lamm Ole), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 2, 360—361 (англ.)

Теоретическая заметка. Фундаментальные ур-ния теорий седиментации и диффузии (РЖХим, 1954, 14340; 1956, 18956) нуждаются в дополнительном ур-нии, определяющем систему отсчета для потоков. Обычно с этой целью применяется ур-ние Онзагера $\Sigma \bar{v}_i I_i = \Sigma \bar{v}_i C_i c_i = 0$ (1), где I — поток в *моль/см²·сек*, C — линейная скорость компонента, c — конц-ия (*моль/мл*) и $\bar{v}$ — его парц. мол. объем. Для конкретизации и лучшего понимания физ. смысла этого ур-ния дается его строгий аналитич. вывод для случая седиментации в секториальной кювете. Таким путем показано, что сумма $\Sigma \bar{v}_i I_i$ выражает скорость потока мультикомпонентной смеси в целом, а ур-ние (1) само по себе относится к случаю замкнутой кюветы. С. Френкель

71215. **Электростатический индуцированный сдвиг магнитного резонанса протонов в разбавленных полярных жидкостях. Диль** (Elektrostatisch induzierte Verschiebung von kernmagnetischen Protonenresonanzlinien in verdünnten polaren Flüssigkeiten. Diehl P.), Helv. phys. acta, 1957, **30**, № 1, 91—92 (нем.)

Исследована зависимость резонансной частоты для линии спектра ядерного магнитного резонанса, обязанной группе OH, от конц-ии метилового или этилового спирта в бензоле и воды в диоксане. При уменьшении конц-ии полярного компонента резонансная частота увеличивается. При очень сильном разведении неполярным р-рителем линия группы OH сдвигается настолько, что оказывается расположенной между линиями групп CH_2 и CH_3. Частоты этих линий остаются неизменными. Автор объясняет наблюдаемый эффект ослаблением электростатич. связи между диполями при разведении. Н. Померанцев

71216. **Растворы неэлектролитов. I. Теплота смешения производных бензола. Амая, Фудзисиро. II. Теплота смешения жидких веществ, обладающих изомерией за счет внутримолекулярных вращений. Амая, Фудзие** (非電解質溶液について. I. 簡単なベンゼン誘導體間の混合熱について. II. 分子内廻轉による isomer を持つ溶液の混合熱. 天谷和夫, 藤代亮一), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 89, 115—119, 120—124 (японск.)

I. Обсуждаются закономерности теплот смешения ΔH в бинарных системах из бензола, циклогексана, толуола и

XUM

n-ксилола. Молекулы этих в-в содержат 3 типа структурных элементов: группы, непосредственно связанные с бензольным кольцом (т. е. связи C—H), бензольные кольца и боковые цепи (CH_3). Если предположить, что энергия смешения ΔU компонентов A и B пропорциональна произведению площадей, занятых этими 3 структурными элементами t, u и v, получим выражение: $\Delta U = \{x(1-x)\, q_A q_B / [x q_A + (1-x)\, q_B]\}\, \{(t_A u_B + t_B u_A - t_A u_A - t_B u_B)\, w_1 + (t_A v_B + t_B v_A - t_A v_A - t_B v_B)\, w_2 + (u_A v_B + u_B v_A - u_A v_A - u_B v_B)\, w_3\}$, где q — полная площадь, покрываемая молекулой, x — мол. доля, w_1, w_2 и w_3 — энергии взаимодействия между t и u, между t и v и между u и v соответственно, в духе теории Гуггенгейма (Guggenheim, Mixtures, 1952, 270 p.). Иначе говоря, w_1 есть энергетич. эффект разрыва связей $t-t$ и $u-u$ и образования связей $2t-u$ Путем подбора соответствующих мол. констант вычислены значения $w_1 = 387$, $w_2 = 38$ и $w_3 = 204$ *кал/моль см²* с учетом всех известных значений ΔH, измеренных со смесями этилбензола с другими производными с помощью термисторного калориметра. Приводятся следующие цифры, означающие соответственно мол. долю этилбензола и теплоту смешения (в *кал/моль*): для бензола 0,195 и 17,1; 0,266 и 21,1; 0,495 и 25,2; для циклогексана 0,181 и 61,3; 0,227 и 72,1; 0,306 и 88,9; 0,469 и 102,0; для толуола 0,225 и —2,05; 0,303 и —2,26; 0,465 и —2,34. Вычисленные на основе этих значений w величины для последней системы положительны (эндотермичны).

II. Подсчитана величина влияния внутримолекулярного вращения в молекуле дихлорэтана на величину теплоты растворения его в неполярных р-рителях.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 8, 5389, Hideaki Chihara

71217. О влиянии растворителя на оптическую активность молекул растворенного вещества. Агронович В. М., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 4, 426—432

Методом адиабатич. приближения найдено решение волнового ур-ния для системы р-ритель — растворенное в-во; ядра р-рителя, колеблющиеся около положения равновесия, рассматриваются как «медленно движущаяся» подсистема, а валентные электроны растворенного в-ва, адиабатически следующие за движением ядер р-рителя,— как «быстро движущаяся» подсистема. Вычислена волновая функция рассматриваемой системы при распространении в ней электромагнитной волны. Получено выражение для угла вращения плоскости поляризации на единицу пути светового луча с учетом внутреннего поля в среде для случая сильного взаимодействия между электронным возбуждением и колебаниями молекул при частоте электромагнитных колебаний, близких к полосе поглощения света молекулами растворенного в-ва.

Э. Казбеков

71218. Термодинамические свойства растворов йодистого метила в хлорзамещенных метана. Молуин-Хьюз, Миссен (Thermodynamic properties of methyl iodide + chloromethane solutions. Moelwyn-Hughes E. A., Missen R. W.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 5, 607—615 (англ.)

Термодинамические свойства смесей CH_3J с CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и CCl_4 исследовались для выяснения вопроса о применимости теории идеальных р-ров к системе, компоненты которой несколько различаются размерами молекул, обладающих небольшим дипольным моментом. Давление паров и равновесие жидкость — пар изучались в видоизмененном приборе Джилеспи (Gillespie, Industr. and Engng Chem., Analyt. Ed., 1946, 18, 575); теплоты смешения при 25° измерялись в Cu-калориметре; чувствительность измерения т-ры с помощью термистора и зеркального гальванометра составляла 0,0008 *град/мм.* Плотность определялась с помощью пикнометра Шпренгеля — Оствальда. Исследованные системы приближенно подчиняются закономерностям идеальных р-ров. У систем $CH_3J-CH_2Cl_2$ и CH_3J-CCl_4 энтропия смешения ΔS при $v = \text{const}$ отличается от значения, рассчитанного для идеальных р-ров, всего на 1%. Однако для системы $CH_3J-CHCl_3$ значения ΔS как при $v = \text{const}$, так и при $P = \text{const}$ близки между собой и на 8% меньше теоретич. значения. Получены эмпирич. ур-ния с одной и двумя константами, выражающими зависимость термодинамич. функций (ΔH, ΔV_M, $T\Delta S$) от состава. Подсчитаны значения констант в ур-ниях для энергии межмолекулярного взаимодействия.

А. Сирота

71219. Стандартные парциальные молярные сжимаемости, определенные с помощью ультразвуков. I. Хлористый натрий и хлористый калий при 25°. Оуэн, Саймонс (Standard partial molal compressibilities by ultrasonics. I. Sodium chloride and potassium chloride at 25°. Owen Benton B., Simons Harold L.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 4, 479—482 (англ.)

Методом распространения ультразвуковых волн измерялась скорость звука u в разб. водн. р-рах NaCl и KCl при 25° и частотах 2,5; 5 и 10 *Мгц.* В чистой воде (насыщ. воздухом) $u = u_0 = 1496{,}7$ *м/сек.* В интервале мол. конц-ий солей c 0—0,08 применимо соотношение $u = u_0 + A_u c + B_u c^{3/2}$ (A_u и B_u постоянные величины), причем инкремент скорости $u - u_0$ в указанных пределах c достигает ~4,5 *м/сек.* Продемонстрирован метод полного расчета изотермич. парц. молярных сжимаемостей при бесконечном разбавлении $\bar{K}_2^0$ по данным для u. Показано, что пренебрежение при этих расчетах поправкой на адиабатич. сжимаемость приводит для обеих солей к ошибке в определении $\bar{K}_2^0$ порядка 7%. $\bar{K}_2^0 \cdot 10^4 = -46{,}65$ для NaCl и —40,72 для KCl, что по абс. величине на ~10% меньше значений, полученных при прямых измерениях сжимаемости.

С. Френкель

71220. О межмолекулярном взаимодействии в растворах хлороформа и бромоформа. Чулановский В. М., Бургова М. П., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 3, 330—338; № 4, 433—438

I. По характеру смещения полосы поглощения группы CH в ИК-спектрах р-ров $CHCl_3$ (I) и $CHBr_3$ (II) в различных р-рителях исследовалось межмолекулярное взаимодействие. Авторы различают 1-й тип связи (молекула растворенного в-ва связана со многими молекулами р-рителя) и 2-й тип связи. Связь 1-го типа обнаруживается в р-рах I и II в CCl_4 (III), CS_2 (IV) и циклогексане (V). Отмечено монотонное смещение полосы валентных колебаний CH и ослабление ее интенсивности при уменьшении конц-ии I и II. В р-ре II в III полоса смещается в сторону больших частот на 8 $см^{-1}$, в р-ре I в IV — на 14 $см^{-1}$. Связь 2-го типа обнаруживается в р-рах I и II в ацетоне, диэтиловом эфире, пиридине. При этом появляются новые полосы, смещенные по отношению к полосам CH чистого в-ва. Напр., несмещенная полоса деформационного колебания группы CH II лежит при 1137 $см^{-1}$, а полоса молекул, связанных с молекулами ацетона, около 1158 $см^{-1}$. При образовании связи 2-го типа интегральный коэф. поглощения сильно возрастает — в этом различие обоих типов связей. Падение интенсивности на первом обертоне по сравнению с основным тоном вал. кол. объясняется уменьшением числа молекул, не связанных с молекулами р-рителя. Наблюдается смещение полосы поглощения CH 50%-ного р-ра II в пиридине на 65 $см^{-1}$ по сравнению с чистым пиридином.

О. Ульянова

II. Из рассмотрения элементарной модели характеристич. группы, состоящей из двух атомов, следует,

что воздействие соседних молекул может быть сведено к изменению силовой постоянной *A* данной группы. Уменьшение волнового числа вал. кол., наблюдаемое во всех исследованных р-рах, объясняется соответствующим уменьшением *A*. Смещение деформационных колебаний зависит от типа взаимодействия растворенного в-ва и р-рителя: в случае ненасыщаемой связи смещение невелико, а в случае насыщаемой, когда молекула р-рителя оказывает сильное воздействие на колебания группы CH, оно сильно возрастает. Э. Казбеков

71221. **Переохлаждение водных растворов перекиси водорода. Купер, Уоткинсон** (The supercooling of aqueous hydrogen peroxide. Cooper K. A., Watkinson J. G.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 5, 635—641 (англ.)

Водные р-ры, содержащие > 50 вес.% H_2O_2, отличаются заметной склонностью к переохлаждению, так как образующиеся благодаря адсорбции на твердых частичках агрегаты молекул H_2O_2 быстро разлагаются, что лишает их свойств центров кристаллизации. В то время как р-ры, содержащие 80—100% H_2O_2, легко переохлаждаются на 60—70°, в р-рах, содержащих больше воды, чем в эвтектике (45,2% H_2O_2), переохлаждение не наблюдается, и образование льда H_2O происходит по обычному механизму кристаллизации. Предварительный нагрев 96%-ного р-ра H_2O_2 не сказался на т-ре переохлаждения, тогда как для обычных жидкостей такой нагрев, благодаря удалению адсорбированных молекул, заметно понижает эффективность центров кристаллизации. Опыты с 86%-ным р-ром H_2O_2, к которому добавлялся для искусств. образования центров кристаллизации $BaSO_4$, показали, что кристаллизация наступает лишь в том случае, если перед охлаждением р-р находился в контакте с $BaSO_4$ в течение определенного интервала времени, величина которого зависит от т-ры. Измерена с помощью вискозиметра Оствальда вязкость 85,9%-ного р-ра H_2O_2 при т-рах от —40 до +40°. А. Сирота

71222. **Состояние окислительно-восстановительных индикаторов в растворе. Никольский Б. П., Пальчевский В. В.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 5, 532—540

Теоретически и экспериментально обоснован метод определения констант протолитич. диссоциации окислительно-восстановительных обратимых систем при помощи цепей без переноса, образованных окислительно-восстановительным и водородным электродами. Этот метод по сравнению с методом Кларка (Clark W. M., Chem. Rev., 1925, **2**, 127) отличается большей термодинамич. строгостью, более удобной интерпретацией результатов и большей точностью. Метод применен для определения констант протолитич. диссоциации лейкометиленового синего, толуидинового синего и лейкотолуидинового синего. Предложенный метод позволяет уточнить значения констант, полученных ранее по методу Кларка для лейкотионина. Обнаружено, что изменение ионной силы р-ра не оказывает заметного влияния на э. д. с. указанного выше элемента. Данные спектрофотометрич. измерений хорошо подтверждают результаты потенциометрич. измерений. Составлены диаграммы, показывающие распределение лейкосоединений красителей, а также их аддитивных свойств (оптич. плотность) между различными равновесными продуктами, образующимися при их диссоциации, в зависимости от pH. Резюме авторов

71223. **Константы диссоциации полиэтиленаминов. II. Константы диссоциации тетраэтиленпентамина. Йонассен, Фрей, Схафсма** (Dissociation constants of polyethyleneamines. II. The dissociation constants of tetraethylenepentamine. Jonassen Hans B., Frey Fred W., Schaafsma Anneke), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 504—505 (англ.)

По данным потенциометрич. титрования определены значения p*K* для диссоциации 5-зарядного катиона тетраэтиленпентамина при 25, 35 и 45°. При 25° $pK_1 = 2{,}65$, $pK_2 = 4{,}25$, $pK_3 = 7{,}87$, $pK_4 = 9{,}08$ и $pK_5 = 9{,}92$. Повышение т-ры на 20° понижает p*K* приблизительно на 0,5. Б. Каплан

71224. **Функция кислотности растворов фтористого бора в фосфорной кислоте. Винник М. И., Круглов Р. Н., Чирков Н. М.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 4, 832—835 (рез. англ.)

В связи с задачей исследования природы каталитич. активности комплексных соединений BF_3 с водой, органич. и неорганич. к-тами, спиртами и эфирами (Топчиев А. В., Паушкин Я. М. Соединения BF_3 как катализаторы в р-циях алкилирования, полимеризации и конденсации. Гостоптехиздат, М.— Л., 1949), измерены индикаторным методом функции кислотности р-ров BF_3 в 98,5%-ной H_3PO_4. Индикаторами служили 2,4-динитроанилин, 6-бром-2,4-динитроанилин и антрахинон. Установлено, что при насыщении H_3PO_4 фтористым бором кислотность среды возрастает. При достижении степени насыщения $BF_3/(H_3PO_4 + H_2O) = 1$ функция кислотности среды равна —8,70. В. Анохин

71225. **Гидролиз иона уранила. Херн, Уайт** (Hydrolysis of the uranyl ion. Hearne J. A., White A. G.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2168—2174 (англ.)

Потенциометрически с помощью стеклянного электрода измерены pH р-ров $UO_2(ClO_4)_2$ и его смесей с $Ba(ClO_4)_2$ при 25 и 40° и разных ионных силах μ. Результаты измерений соответствуют наличию процессов $UO_2^{2+} + H_2O \rightleftarrows UO_2OH^+ + H^+$ (1) и $2UO_2^{2+} + H_2O \rightleftarrows UO_2 \cdot UO_3^{2+} + 2H^+$ (2). Соответствующие константы равновесия K_1 и K_2 приведены в скобках (1-я цифра $K_1 \cdot 10^6$, 2-я цифра $K_2 \cdot 10^6$): $\mu = 0{,}347$, 25° (4; 1,5); $\mu = 0{,}0347$, 25° (1,5; 0,7), 40° (8; 1,2). Для р-ций (1) и (2) вычислены следующие значения термодинамич. величин при 25° и $\mu = 0{,}0347$: ΔH 20,8 и 6,7 *ккал/моль*, $\Delta F°$ 8,0 и 8,4 *ккал/моль*, ΔS 43 и —6 энтр. ед. Предложен новый метод обнаружения комплексов с ClO_4^-. И. Рысс

71226. **Растворимость хлористого водорода в органических соединениях. Относительная сила основных свойств ароматических соединений и эфиров. Штромейер, Эхте** (Löslichkeit von Chlorwasserstoff in organischen Verbindungen. Die relative Stärke der basischen Eigenschaften von aromatischen Verbindungen und Äthern. Strohmeier Walter, Echte A.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 4, 549—555 (нем.)

Измерена растворимость HCl в смесях CCl_4, $C_2H_5ONO_2$, $(C_6H_5)_2O$, $C_6H_5NO_2$, o-$NO_2C_6H_5CH_3$, $C_6H_5OCH_3$, $(ClCH_2—CH_2)_2O$, $CH_2O(CH_2)_2OCH_2$, n-$(C_4H_9)_2O$, $(C_6H_5CH_2)_2O$, n-$(C_3H_7)_2O$, $(C_2H_5)_2O$, $CH_2(CH_2)_4O$ и $CH_2(CH_2)_3O$ с гептаном в интервале т-р 200,8—272,9° К. Для $T = 272{,}9°$ К определена константа Генри при мольной доле $x_{HCl} \to 0$. Константа Генри принята в качестве относительной меры основности. Установлено, что в указанном интервале т-р относительная степень основности исследованных соединений не зависит от т-ры. Дан обзор различных методов определения и имеющихся данных об основности ароматич. соединений и эфиров. А. Гельбштейн

71227. **Числа переноса и структуры в смесях расплавленных $AgNO_3$ и $NaNO_3$. Дьюк, Лейти, Оуэнс** (Transport numbers and structures in fused $AgNO_3$-$NaNO_3$ mixtures. Duke Frederick R.,

XUM

Laity R. W., Owens Boone), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 5, 299—300 (англ.)

Определены числа переноса ионов в смесях $AgNO_3$ и $NaNO_3$ при т-ре 305° в приборе типа Гитторфа с Ag-электродами. Анодное и катодное отделения разделялись мембраной из пористого стекла. К электродам прилагалось (для предупреждения дендритной кристаллизации на катоде) не постоянное напряжение, а пульсирующее, переменная составляющая которого в 5 раз превышала постоянную. Поправка на изменение объема в электродных отделениях определялась по ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 54047). Числа переноса катионов пропорциональны их мол. долям в смеси, что указывает на полную диссоциацию исследованных расплавленных нитратов в чистом виде и в смесях. Полученные результаты отличаются от ранее опубликованных (Aziz P. M., Wetmore F. W., Canad. J. Chem., 1952, **30**, 779).

Б. Каплан

71228. Об активности Cr и C в расплавах Fe-C-Cr. Отани (On the activities of Cr and C in molten Fe-C-Cr alloys. Ohtani Masayasu), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, **A8**, № 4, 337—351 (англ.)

Для измерения активности *a* компонентов сплава Fe-C-Cr создана электродно-концентрационная цепь из расплавов при 1540° Fe, Cr | SiO_2, CaO, Cr_2O_3, MgO | Fe, Cr, C. При содержании Cr < 30% и O < C < < насыщ., a_{Cr} в расплаве определялась по ур-нию $E = -10^{-4}T \lg a_{Cr}$, где E — э. д. с. цепи. Бинарные сплавы Fe-Cr следуют закону Рауля, но тройные сплавы Fe-C-Cr обнаруживают отрицательные отклонения от закона Рауля, увеличивающиеся с ростом содержания C. Построены графики изо-линий активности для систем тройного сплава. Измерена растворимость графита в сплавах при 1445 ± 5° и 1545 ± 5°. Путем введения понятия о «коэф. взаимодействия» γ_{Cr}^{C} теоретически проанализирован механизм процессов в расплаве, ведущий к снижению активности каждого из компонентов при введении третьего. Из опытных данных определен предел растворимости C в сплаве Fe-C-Cr.

Н. Хомутов

См. также: Растворимость 71005, 71006, 71109, 71111—71113, 71115, 71116, 71123, 71453. Структура и исслед. состояния в-в в р-рах 70886, 70896, 70925—70927, 70956. Растворы электролитов 71028. Гидролиз 71066

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

71229. Новые методы безэлектродного измерения электропроводности в химии и микробиологии. Эме (Neue Methoden elektrodenloser Leitfähigkeits-Messungen in der Chemie und Mikrobiologie. Oehme Friedrich), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 4, 258—261 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны новые способы ВЧ-определения электропроводности в безэлектродных ячейках конденсаторного типа. Разработана методика определения содержания CO_2 в газе (< 1%) путем измерения электропроводности р-ра $Ba(OH)_2$ до и после поглощения CO_2 из исследуемого газа. Описаны безэлектродная регистрирующая система для изучения кинетики ферментативного действия, а также метод измерения диэлектрич. постоянной р-ров.

С. Майрановский

71230. Болаформные электролиты. VI. Электропроводность растворов йодидов *бис*-(триметиламмоний)-полиметилена и его соединений в метиловом и этиловом спиртах. Броди, Фуюосс (Bolaform electrolytes. VI. Conductance of *bis*-(trimethylammonium)-polymethylene iodides and related compounds in methanol and in ethanol. Brody Ormond V., Fuoss Raymond M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1530—1533 (англ.)

Измерена при 25° электропроводность 10^{-5}—10^{-3} н. р-ров в C_2H_5OH следующих болаформных (т. е. обладающих структурой (—)(+)...(+)(—)) двучетвертичных солей: дийодида *бис*-(триметиламмоний)-триметилена, дийодида *бис*-(триметиламмоний)-тетраметилена, дийодида *бис*-(триметиламмоний)-пентаметилена; йодида тетраметиламмония; йодида метилпиридиния; йодида диметилпиперидиния; а также р-ров в CH_3OH: йодида и бромида тетраметиламмония; йодида метилпиридиния, йодида диметилпиперидиния и дийодида 1,1-метан-N,N′-*бис*-пиридиния. Полученные данные проанализированы с точки зрения соотношения между первой ($A{-}B^{2+}{+}A^- \rightleftarrows A{-}B^{2+} + A^-$) и второй ($A{-}B^{2+} \rightleftarrows A^- + B^{2+}$) диссоциациями. В этанольных р-рах еще устойчивы недиссоциированные формы $A{-}B^{2+}{+}A^-$, причем эта устойчивость понижается при переходе к солям с бо́льшим расстоянием между катионами в цепи. (Сообщение V см. РЖХим, 1957, 65784).

И. Зайденман

71231. Вычисление степени диссоциации из формулы Онзагера. Брок (Degree of dissociation from the Onsager equation. Brock Fred H.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 2, 128—129 (англ.)

Методом двух последовательных приближений из известной ф-лы Онзагера для эквивалентной электропроводности Λ слабых 1,1-электролитов выведена ф-ла для (второго приближения) степени диссоциации $\alpha_2 = (\Lambda/\Lambda_0) - (\Lambda/\Lambda_0)^{3/2}c^{1/2}k/[{}^3/{}_2(\Lambda/\Lambda_0)^{1/2}c^{1/2}k - \Lambda_0]$, где $k = A + B\Lambda_0$.

И. Зайденман

71232. Об электролитической диссоциации комплексных соединений олова и сурьмы. Усанович М., Климов В., Сумарокова Т., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 2, 364—365

Схемы диссоциации соединений $SnCl_4$ с метанолом, уксусной к-той и этилацетатом, а также соединений $SbCl_3$ с уксусной к-той определялись путем изучения переноса ионов при электролизе с использованием изотопа C^{14}. Во всех случаях $SnCl_4$ переносится к аноду, а органич. молекулы — как к катоду, так и к аноду. Вероятные схемы диссоциации: $SnCl_4{\cdot}2RCOOR' + RCOOR' \rightleftarrows [SnCl_4(RCOO)_2]R'^- + RCOOR_2'^+$ и $SnCl_4{\cdot}2RCOOR' + 2RCOOR' \rightleftarrows [SnCl_4{\cdot}(RCOO)]^{2-} + 2RCOOR_2'^+$, где R′ — водород или алифатич. радикал (РЖХим, 1954, 35674; 1955, 1881). В системе $SbCl_3$ — CH_3COOH, в которой CH_3COOH содержит изотоп C^{14}, CH_3COOH переносится только к катоду. Вероятные схемы диссоциации: $SbCl_3 + RCOOR' \rightleftarrows [SbCl_2{\cdot}RCOOR']^+ + Cl^-$ и $2SbCl_3 + RCOOR' \rightleftarrows [SbCl_2{\cdot}RCOOR']^+ + [SbCl_4]^-$.

Б. Марков

71233. Измерения переноса для определения подвижностей Li^6, Li^7 и Pb в расплавленных смесях $LiCl$-$PbCl_2$. Клемм, Монзе (Überführungsmessungen zur Bestimmung der Beweglichkeiten von ^6Li, ^7Li und Pb in geschmolzenen $LiCl$ — $PbCl_2$-Gemischen. Klemm A., Monse E. U.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 4, 319—334 (нем.)

Изучена электромиграция ионов Li^+ и Pb^{2+} в системе $LiCl$ — $PbCl_2$ при 650° и $i = 5$ *а* $см^{-2}$. Уд. электропроводность ϰ системы изменяется от ~2 до ~6,5 $ом^{-1}$ $см^{-1}$ при увеличении α_1 — эквивалентной доли $LiCl$ в смеси — от 0 до 1. Подвижность Li^6 относительно Li^7 (b_{ab}), определенная путем хим. и изотопного анализа продуктов после окончания электролиза и вычисленная по ф-ле (b_{ab}) = $\varkappa(N_b/C_b - N_a/C_a)/Q_n$ (Q — кол-во пропущенного электричества, N_b и N_a — кол-ва молей Li^7 и Li^6, C_b и

C_a — их молярные конц-ии), изменяется от $7{,}10 \cdot 10^{-5}$ до $3{,}93 \cdot 10^{-5}$ *см*² *в*⁻¹ *сек*⁻¹ при увеличении α_1 от 0.053 до 1. Подвижности Li и Pb относительно Cl (b_{13} и b_{23}), определенные методом движущейся границы, с ростом α_1 от 0,051 до 0,981 изменяются от $1{,}560 \cdot 10^{-4}$ до $1{,}753 \cdot 10^{-4}$ и от $0{,}640 \cdot 10^{-4}$ до $1{,}262 \cdot 10^{-4}$ *см*² *в*⁻¹ *сек*⁻¹ соответственно. Массовый эффект изотопов подчиняется зависимости $-\mu = 6{,}5\ b_{ab}/b_{13}$ и с ростом α_1 от 0 до 1 изменяется от $\sim 0{,}3$ до $\sim 0{,}1$. Значения b_{ab} и μ хорошо совпадают с найденными ранее для $\alpha_1 = 1$ (Klemm A. и др., Z. Naturforsch., 1947, **2a**, 245). В. Любимов

71234. **Некоторые соображения по поводу осмотической теории гидроэлектрических цепей. Брюшон** (Quelques réflexions sur la théorie osmotique des piles hydro-électriques. Bruchon Maurice), Ann. scient. Univ. Besançon Phys., 1956, № 2, 14 p. (франц.; рез. англ., нем., русск.)

Элементарное изложение нернстовской теории возникновения э. д. с. в гальванич. цепях.

И. Зайденман

71235. **Электродные потенциалы металлов в расплавленных солях. Делимарский Ю. К.,** Успехи химии, 1957, **26**, № 4, 494—515

Обзор. Библ. 131 назв. Ю. Д.

71236. **Автоматическое снятие поляризационных кривых на твердых электродах. Мирошниченко О. Я., Афанасьев А. С.,** Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 2, 174—179

Сконструирована автоматич. установка непрерывного действия АП-1 для снятия поляризационных кривых в координатах (φ, lg*i*) в широком интервале *i* (1 : 10⁵), а также кривых заряжения. С помощью этой установки получены катодные поляризационные кривые для монокристаллов магнетита в 1,75 н. NaOH. А. Чемоданов

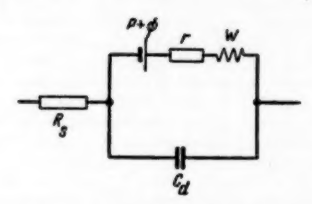
71237. **Метод ступенчатого изменения напряжения для исследования кинетики быстрых электродных реакций. Фильштих, Делаэ** (Voltage-step method for the kinetic study of fast electrode reactions. Vielstich Wolf, Delahay Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1874—1876 (англ.)

Разработан метод определения кинетич. параметров быстрых электродных р-ций путем осциллографич. регистрации изменения во времени (*t*) тока (*i*), текущего через ячейку, имеющую поляризуемый и неполяризуемый электроды, когда прилагаемое в ячейке напряжение резко меняется на 2—5 *мв*. Выведено соотношение между *i* и *t*, из которого может быть вычислен ток обмена i_0. Для микроэлектрода из амальгамы Cd в р-ре Cd^{2+} на фоне 0,5 *M* Na_2SO_4 при 20° из зависимости lgi_0 от логарифма конц-ии Cd^{2+} вычислены кинетич. параметр $\alpha = 0{,}25$ и константа скорости обмена при равновесном потенциале $k_s = 2{,}6 \cdot 10^{-2}$ *см/сек* (РЖХим, 1957, 65788).

С. Майрановский

71238. **Фарадеевское выпрямление. Теория и ее приложение к электроду Hg_2^{2+}/Hg. Олдем** (Faradaic rectification: theory and application to the Hg_2^{2+}/Hg electrode. Oldham K. B.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 1, 80—90 (англ.)

Развита теория выпрямляющего действия электролитич. ячеек с двумя электродами разных размеров из данного металла (М) в р-ре его соли. За основу принята эквивалентная схема границы «электрод/р-р», изображенная на схеме, где R_s — сопротивление электролита, *W* — «импеданс Варбурга» (J. Electrochem. Soc., 1952, **99**, 370C), *P* — равновесный скачок потенциала на границе М/р-р, ψ — поляризация электрода. Даны аналитич. выражения для всех компонент схемы и выведена ф-ла для ее выпрямляющего действия, т. е. для постоянной составляющей ψ при наложении переменного тока на различные окислительно-восстановительные электроды.



Опыты с ячейкой Hg/р-р Hg_2^{2+}/Hg подтверждают один из выводов теории и позволяют оценить нижнюю границу константы скорости р-ции обмена $k \geqslant 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ *см сек*⁻¹, которая близка к полученным ранее результатам (РЖХим, 1956, 64606). И. Зайденман

71239. **Закономерности включения меди, сурьмы, свинца, кобальта, железа и цинка в катодный осадок олова. Хейфец В. Л., Козич Е. С., Данилович О. М.,** Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 1, 138—141

В продолжение работы (Хейфец В. Л., Ротинян А. Л., Докл. АН СССР, 1952, **82**, № 3, 423) показано, что включение примеси (П) Cu в осадок Sn происходит на предельном токе; выделение остальных П ограничивается не диффузией, а определяется скоростью стадии разряда (СР). При этом осаждение Sb и Pb подчиняется закономерностям для случая, когда скорость выделения как основного металла (ОМ), так и П ограничивается СР, а осаждение Co, Fe и Zn — закономерностям, характерным для случая, когда ОМ выделяется без поляризации, а скорость выделения П ограничивается СР. Показано, что для случая, когда скорость выделения ОМ определяется СР, а скорость выделения П — диффузией, состав осадка значительно богаче П, чем р-р, и не зависит от индивидуальных свойств П и ОМ. При малой поляризации выделения ОМ и при выделении П на предельном токе состав осадка не отличается от состава р-ра. В случае, когда выделение П определяется СР, осадок значительно чище, чем р-р, и зависит от индивидуальных свойств П и ОМ.

З. Соловьева

71240. **Изучение поведения сурьмы при электролитическом рафинировании меди методом радиоактивных изотопов. Филимонова С. Г.,** Цветн. металлы, 1957, № 4, 37—44

Сняты катодные поляризационные кривые для процессов электроосаждения Cu и Sb в различных условиях. Показано, что скорость разряда ионов Sb значительно меньше, чем ионов Cu. Разряд ионов Sb^{5+} начинается при потенциалах 0,23—0,24 *в*, что указывает на деполяризацию при совместном разряде ионов Sb и Cu. Содержание Sb в катодной Cu определялось при помощи радиоактивного изотопа Sb^{124}. Повышение т-ры увеличивает скорость разряда ионов Sb в меньшей степени, чем Cu, и содержание Sb в катодной Cu уменьшается. Применение анодной диафрагмы и увеличение содержания ионов Cl^- уменьшает содержание Sb в катодном осадке, а уменьшение конц-ии свободной H_2SO_4 в р-ре и введение желатины повышает переход Sb в осадок Cu. Высказывается мнение, что основной причиной загрязнения меди Sb являются взвеси основных солей Sb. З. Соловьева

71241. **Растворение алюминия в щелочных растворах. Хит, Толли** (Dissolution of aluminium in alkaline solutions. Heath S., Tolley G.), Chemistry and Industry, 1957, № 12, 367—368 (англ.)

XИМ

Определена скорость растворения (СР) Al в деаэрированных р-рах KOH (0,00667—0,2 *M*) при 25—35°, водных и с добавками C_2H_5OH (I). В 0,05 *M* KOH СР минимальна в р-ре, содержащем 40 *г* I на 100 $см^3$ р-ра (вязкость р-ра наибольшая), и максимальна в р-ре с добавкой 60 *г* I; при дальнейшем увеличении содержания I СР снова снижается. Аналогичная зависимость наблюдается для СР Al в р-рах с добавками C_3H_7OH. При содержании I > 55 *г* поверхность Al покрывается белым осадком. С увеличением содержания в р-ре CH_3OH или этиленгликоля СР Al падает.

А. Чемоданов

71242. О танталовом электроде. Шаталов А. Я., Лаврова Н. Н., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, **40**, 93—96

Измерены необратимые электродные потенциалы (*E*) Ta в буферных р-рах, а также в р-рах различных солей, к-т и оснований. Для буферных р-ров опытные данные выражаются ур-нием $E = 0{,}460—0{,}035$ pH *в*. На примере р-ций нейтр-ции HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, CH_3COOH, $(COOH)_2$ р-рами NaOH, окисления соли Мора, аргентометрич. определений и др. показана возможность использования Ta-электрода в качестве индикаторного при потенциометрич. титровании для р-ции нейтр-ции, осаждения и окислительно-восстановительных р-ций.

А. Чемоданов

71243. О механизме действия ингибиторов коррозии железа в кислых растворах и о роли галоидных ионов в этом процессе. Иофа З. А., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1956, № 2, 139—151

Обзор. Библ. 36 назв.

В. Ш.

71244. Кинетика образования β-сульфида серебра и ее отношение к явлениям электрохимической коррозии. Бийи, Валанси (The kinetics of the formation of β silver sulphide and its relation to phenomena of electrochemical corrosion. Billy M., Valensi G.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 371—384. Discuss. 385—386 (англ.)

Авторы предлагают называть электрохимическими все макроскопич. процессы, в которых по крайней мере одна стадия включает перемещение ионов в объеме фазы с алгебраически различными скоростями катионов и анионов у каждого из электролитов, участвующих в переносе. С этой точки зрения теоретически и экспериментально изучен электрохим. процесс коррозии Ag в жидкой и газообразной сере. Развита общая теория образования сплошной (вообще — полупроводящей) фазы MX при коррозии металла M в среде X для 3 случаев — плоской, цилиндрич. и сферич. границы. В предположении, что процесс складывается из трех последовательных стадий: 1) растворения X на границе X/MX, 2) диффузии (M и X) в фазе MX и 3) растворения M на границе MX/M, выведены общие ф-лы, дающие как следствие многие известные зависимости для кинетики коррозии в газ. фазе и др. Предварительный анализ данных по кинетике образования $\beta = Ag_2S$, полученных кондуктометрич. методом (измерением остаточной электропроводности корродирующей Ag-проволоки) при разных т-рах, показывает, что кинетика определяется одновременно и граничными (1) и диффузионными (2) процессами. И. Зайденман

71245. Фарадеевский импеданс платинового электрода. I. Анодная поляризация в инертных электролитах. Льопис, Колом (Impedancia faradaica con electrodos de platino. I. Actuación anódica en electrólitos inertes. Llopis J., Colom F.), An. Real. soc. esp. fís. y quím., 1956, **A52**, №11-12, 233—250 (исп.; рез. англ.)

Измерен импеданс (*Z*) Pt-анода в 1н. H_2SO_4 в зависимости от потенциала (φ), частоты переменного тока (ν) (200—20 000 *гц*) и т-ры (17 и 50°). *Z* выражается последовательно соединенными емкостью (*C*) и сопротивлением (*R*). Кривая (*C*, φ), снятая после предварительной катодной поляризации, проходит через минимум при φ = 0,7 *в* (насыщ. к.э.). При φ > 0,8 *в* на кривой (*C*, φ) имеется ступень, отвечающая окислению поверхности Pt, после которой наблюдается резкий рост *C*, соответствующий анодному образованию O_2. На кривых (*R*, φ) имеются два максимума и затем плоский минимум при φ, соответствующем ступени на кривой (*C*, φ). При снятии кривых (*C*, φ) и (*R*, φ) в обратном направлении наблюдается гистерезис. Для процесса ионизации H_2 при обсуждении результатов принимается механизм Фольмера — Тафеля. Рассмотрен также механизм выделения O_2 и влияние окисленности поверхности Pt на кинетику этого процесса.

Т. Биринцева

71246. Перенапряжение водорода и кислорода на никеле в растворах KOH, содержащих добавки гидратов окисей щелочноземельных металлов. Закржевская А. В., Цыганов Г. А., Докл. АН УзССР, 1957, № 3, 43—48 (рез. узб.)

Измерялось перенапряжение η O_2 и H_2 на Ni в 7н. KOH с добавками 0,0446 *г/л* $Mg(OH)_2$ (I), 0,0666 *г/л* $Ca(OH)_2$ (II), 0,121 *г/л* $Sr(OH)_2$ (III) и 0,248 *г/л* $Ba(OH)_2$ (IV) в интервале i $1 \cdot 10^{-4}$—1,0 $а/см^2$ при 30°. Электроды получали электроосаждением и перед измерением η O_2 или H_2 предварительно поляризовали соответственно анодно или катодно при $i = 1 а/см^2$ в течение 1 часа. III и IV несколько снижают, а I и II заметно повышают (до 100 *мв*) η H_2 · η O_2 в присутствии всех указанных добавок повышается, особенно при высоких *i*. Авторы полагают, что исследованные добавки действуют на η H_2 и O_2, адсорбируясь на Ni в виде недиссоциированных молекул.

И. Киселева

71247. Адсорбция поверхностно-активных веществ на железном электроде в щелочном растворе. Лосев В. В., Кабанов Б. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 4, 414—420

Путем измерения емкости (*C*) в переменном токе (5000 *гц*) и снятия катодных поляризационных кривых исследовалось влияние ряда поверхностно-активных добавок на электрохим. поведение Fe в 2н. NaOH в атмосфере очищенного N_2 в интервале φ от —0,5 до +1,5 *в* (против φ водородного электрода в том же р-ре). Электроды до опыта поляризовались катодно ($5 \cdot 10^{-2}$ $а/см^2$). Установлено, что сернокислый тетрабутиламмоний, нафталинсульфокислота, капроновая к-та и октиловый спирт мало снижают *C* и практически не меняют перенапряжение η H_2. Предполагается, что указанные добавки в данных условиях не адсорбируются на Fe. Добавки таннина (I) (2—6,5%) снижают *C* в 6 раз и повышают η H_2 на 40—60 *мв*, добавка 0,3% ализарина (II) снижает *C* в 3 раза и повышает η H_2 на 60—80 *мв*. Снижение *C* наблюдается в области φ отрицательнее стационарного φ Fe-электрода. В присутствии фенола (III) также снижается *C*, а при φ 0,0—0,2 *в* наблюдается резкий максимум *C*. Добавки 0,002—0,2 *M* $NaAsO_2$ сильно уменьшают *C* в широком интервале φ и повышают η H_2 на ~ 100 *мв*. Предполагается, что механизм адсорбции I, II и III заключается в хим. взаимодействии гидроксильных групп этих соединений или соответствующих анионов с поверхностными окислами Fe.

И. Киселева

71248. Изотопные эффекты кислорода на анодах. Анбар, Тауб (Oxygen isotope effects at anodes. Anbar Michael, Taube Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3252—3255 (англ.)

Исследовалось влияние природы электродного материала (Ni, Fe, Co, Pd, Pt, Ir, Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Ti, Si, Mg, C, PbO_2, MnO_2), плотности тока *i* и т-ры на фракционирование изотопов кислорода (I), образующегося

XUM

при электролизе водн. р-ров 0,1 н. $HClO_4$ и 0,1 н. NaOH. Показано, что коэф. фракционирования (f) сильно зависит от природы анодного материала и мало зависит от i и кислотности р-ра (f определялось как частное от деления отношения (O^{16}/O^{18}) в воде на соответствующее отношение в выделяющемся при электролизе O_2). Обсуждается вероятный механизм анодного образования I. Авторы считают, что различие в величинах f для разных анодных материалов указывает на участие электрода в процессе образования О—О-связи. Принимается, что первой стадией процесса образования I является образование промежуточного соединения М—О, которое, судя по результатам опытов с окисными электродами, вступает в р-цию обмена с р-рителем: $\rightarrow M - OH + H_2O^* \rightarrow\rightarrow M - O^*H + H_2O$. Последующее окисление происходит либо в результате р-ции $\rightarrow M - OH + H_2O \rightarrow > M = O{-}OH + 2H^+ + 2e$, либо через отрыв электрона от металла с последующей перегруппировкой $> M(OH)_2 \rightarrow > M^+{-}O{-}OH + H^+ + 2e$. Авторы указывают, что отсутствие различия в изотопном составе I, выделившегося при электролизе р-ров NaOH в нормальной воде на электродах из окиси металлов, обогащенной O^{18}, и тех же электродах нормального изотопного состава, не опровергает вывода об участии анодного окисла в процессе образования I, а доказывает наличие быстрого обмена между окисными электродами и водой при прохождении тока. М. Герович

71249. **Кинетические исследования путем измерений установившихся потенциалов платины в персульфатных растворах, содержащих соли аммония и серебра. Фронеус** (A kinetic study by measurements of steady-state potentials of platinum in persulphate solutions containing ammonium and silver salts. Fronaeus Sture), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 10, 1606—1613 (англ.)

В продолжение работ по каталитич. разложению персульфата аммония (I) в кислых р-рах в присутствии ионов Ag^+ (РЖХим, 1957, 22385) измерены стационарные потенциалы (СП) Pt в этих р-рах, соответствующие окислительно-восстановительным системам промежуточно образующихся при разложении I в-в, главным образом систем: $Ag^+ \rightleftarrows Ag^{2+} + e$ (1) и $SO_4^{2-} \rightleftarrows SO_4^- + e$ (2). Путем измерений СП при различных конц-иях установлено, что суммарная скорость (СС) взаимодействия Ag^{2+} с NH_4^+ и H_2O, а также SO_4^- с H_2O пропорциональна $[Ag^{2+}][NH_4^+]^{0,4}/[Ag^+]^{0,8}[H^+]^{1,1}$, тогда как СС в отсутствие NH_4^+ (взаимодействие лишь с H_2O) пропорциональна $[Ag^{2+}]^{1/2}/[Ag^+]^{1,2}[H^+]^{1,2}$. Измерения импеданса Pt-электрода в переменном токе с целью определения зависимости тока обмена от конц-ий подтверждают, что системы 1 и 2 участвуют в обмене электронами между электродом и р-ром. Предложен и обсужден механизм окисления ионов NH_4^+. С. Майрановский

71250. **Вольтамперометрия нитрита на стационарном и вращающемся электродах из платиновой проволоки. Танака, Като** (Voltammetry of nitrite at the stationary and rotated platinum-wire electrodes. Tanaka Nobuyuki, Kato Kiyoko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 7, 837—842 (англ.)

При 25,00° в различных средах (азотнокислых, сернокислотных, буферных ацетатных, фосфатно-лимоннокислых) изучалась кинетика электроокисления нитрита на Pt-электродах. Величины предельных токов i_d как на стационарном, так и на вращающемся электродах линейно зависят от конц-ии нитрита. Величины $E_{1/2}$ сдвигаются в отрицательную сторону с ростом pH в интервале pH 0—3 и не меняются при более высоких pH. Полученные результаты согласуются с предположенным ранее (Vetter K., Z. phys. Chem., 1950, 194, 199) механизмом электродных процессов в системе $NO_3^- \rightleftarrows NO_2^-$. Разработанная методика применена для колич. определения содержания нитрита в KNO_3. Н. Хомутов

71251. **Получение и свойства некоторых ртутноорганических групп. Гауэнлок, Тротман** (The preparation and properties of some organomercury groups. Gowenlock B. G., Trotman J.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2114—2118 (англ.)

Органортутные группы (RHg) получены при катодном восстановлении на Pt в жидком NH_3 при −78° органомеркурийхлоридов RHgCl. RHg представляют собой темные осадки, адгезия которых на катоде возрастает с увеличением размера R. Определены напряжение разложения RHgCl (в *в*; 1-я цифра) и т-ры разложения (2-я цифра) RHg ($2RHg \rightarrow HgR_2 + Hg$) для различных R: CH_3 1,2 от −10 до −15°; C_2H_5 1,4, от −15 до 0°; *н*-C_3H_7 1,75, −5°; *н*-C_3H_7 1,5, −25°; *н*-C_4H_9 1,8, −5°; C_6H_5 37 (постепенно уменьшается со временем), от −20 до 0°; $C_6H_5CH_2$ разлагается уже при −78°; $ClCH{=}{=}CH$ 0,9 *в* (при −78° в р-ре образуется белый осадок, на катоде выделяется Hg). Сняты УФ-спектры RHg и изучено разложение RHg в присутствии в-в, реагирующих со свободными радикалами (СР). Показано, что ни RHg, ни продукты их разложения не являются СР. Обсуждена возможная природа RHg и сделан вывод, что RHg являются «органич. металлами», структурной ячейкой которых служит RHg^+ с делокализованным свободным электроном. С. Майрановский

71252. **Исследование анодной пассивации железа в слабокислых растворах. I. Ловречек, Бошняк-Мославац** (Ispitivanje anodičnog pasiviteta željeza u slabo kiselim otopinama. I. Lovreček B., Bošnjak-Moslavac), Zašt. mater., 1957, **5**, № 1, 9—11 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Методом осциллографич. регистрации кривых изменения потенциала Fe-электрода во времени при поляризации анодным током различной плотности исследовалась пассивация Fe в ацетатных буферных р-рах с общей 1 *М* конц-ией при pH 5,9 в атмосфере N_2. Г. Флорианович

71253. **О природе поверхности свинца, запассивированной в серной кислоте. Кейси, Кампни** (On the nature of lead surfaces passivated in sulfuric acid. Casey E. J., Campney K. N.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 5, 219—225 (англ.)

Изучалась пассивация (П) Pb в 1,0—50,0%-ных р-рах H_2SO_4 и свойства поверхности запассивированного Pb. При коррозии Pb в H_2SO_4 (уд. в. 1,223) кроме известных задержек потенциала (E) при 0,00 *в* и при 0,627 *в* (против электрода сравнения $Pb/PbSO_4$) наблюдается также задержка при 0,35*в*. Скорость сдвига E от 0,35 до 0,627*в* увеличивается с повышением интенсивности облучения УФ-светом. Предварительное облучение р-ра также повышает скорость П. Установлено, что при облучении в р-ре образуются H_2O_2 и $S_2O_8^{2-}$. При непосредственном введении в р-р H_2O_2 П происходит практически мгновенно и задержка при 0,35*в* не наблюдается. При этом на поверхности образуется тонкий прозрачный слой $PbSO_4$, который через несколько минут покрывается вторым белым слоем $PbSO_4$. Введение $K_2S_2O_8$ не приводит к мгновенной П. При пропускании через запассивированный Pb-электрод переменного тока (60 *гц*) последний выпрямляется. Предполагается, что внешняя часть поверхности запассивированного Pb представляет собой окисленный сульфат, содержащий ионы SO_5^{2-} или $SO_4^{2-} + O$. Атомы O адсорбируются на поверхности $PbSO_4$, путем диффузии проникают в решетку $PbSO_4$ и сообщают $PbSO_4$ полупроводниковые свойства. Обсуждается зависимость E пассивного Pb от конц-ии H_2SO_4 и добавок H_2O_2. И. Киселева

XUM

71254. Электрохимическое поведение свинца: коррозия, катодная защита и пассивация. Ван-Мёйлдер, Пурбе (The electrochemical behaviour of lead: corrosion, cathodic protection and passivation. Van Muylder J., Pourbaix M.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 334—341 (англ.)

Рассматривается коррозия Pb в области потенциалов от —1,6 до +2,0 *в* (по н. в. э.) в р-рах $H_2SO_4 + KHSO_4$ (pH 0,40—1,65), $CH_3COOH + CH_3COONa$ (pH 2,85—6,70), $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ (pH 8,40—11,30), NaOH (pH 12,80—13,85), а также в р-рах H_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 (pH 1,3—12,2). В уксуснокислых р-рах и в р-рах NaOH при любой анодной поляризации наблюдается растворение Pb. В р-рах сульфатов, карбонатов и фосфатов при низких i_a Pb растворяется, а при высоких — пассивируется благодаря образованию солевых слоев на поверхности электрода и пленки PbO_2 между металлом и солевым слоем. В р-рах фосфатов пассивация Pb наступает при i_a = 0,6—1,1 *ма/см²*, в р-рах сульфатов при i_a = 0,20—0,35 *ма/см²*, в р-рах карбонатов и бикарбонатов при i_a = 0,1—0,3 *ма/см²*. Авторы считают, что все три типа пленок — сульфатная, карбонатная и фосфатная — не останавливают коррозию металла полностью, а только замедляют ее. И. Киселева

71255. Катодная коррозия и защита свинца. Ван-Мёйлдер, Пурбе (Cathodic corrosion and protection of lead. Muylder J. van, Pourbaix M.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet, 1954, London, 1955, 342—349. Discuss., 349—350 (англ.)

Изучалась коррозия (К) Pb при сильной катодной поляризации при потенциалах *E* отрицательнее —1,6 *в* (по н. в. э.) в р-рах H_2SO_4, NaOH, сульфатов, карбонатов, ацетатов и фосфатов в интервале pH 1,1—14,3. В покоящемся электролите при всех pH К начинается при одном и том же $E_k \approx -2{,}1$ *в* и сопровождается образованием на электроде темно-серых хлопьев дисперсного металлич. Pb. Предполагается, что постоянство E_k связано с подщелачиванием р-ра в процессе электролиза до pH 11—13. При перемешивании электролита E_k = —1,54—0,50pH *в*. Предполагается, что катодная К Pb обусловлена образованием в качестве промежуточного продукта гидрида PbH_2, который быстро распадается с образованием мелкодисперсного Pb и H_2. И. Киселева

71256. Основные направления в развитии полярографического анализа. Гейровский Я., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 4, 399—409

Обзор. Библ. 48 назв. Н. Хомутов

71257. Значение уравнения Ильковича в электрохимии. Гейровский, Влчек (Význam Ilkovičovy rovnice v elektrochemii. Heyrovský J., Vlček A. A.), Mat.-fys. časop., 1957, 7, № 1, 3—6 (чешск.)

Обзор. Библ. 11 назв.

71258. Исследования в области осциллографической полярографии. Часть 4. Влияние начального потенциала цикла и высоты ртутного столба на необратимость разряда деполяризатора. Имаи (オッシログラフイック.ポーラログラフイーの研究 .第 4 報 .マルチ .スイープ法における掃引開始電圧と滴下極水銀壓の非可逆性への影響 .今井日出夫), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, 23, № 11, 583—588 (японск.; рез. англ.)

Исследована зависимость тока пика i_p многоциклич. осциллографич. полярограмм на капельном и неподвижном Hg-электродах от величины начального потенциала цикла (V_i) и высоты столба Hg (*h*) для систем: Cd^{2+} в 1 н. KCl и Zn^{2+} в 1 н. $NaNO_3$. При высокой скорости изменения потенциала (50—60*в* $сек^{-1}$ при 20 циклах в сек.) сдвиг V_i в отрицательную сторону вызывает уменьшение i_p, соответствующее уменьшению периода окисления t_0. Это объясняется неполной регенерацией окисленной формы (ОФ) у электродной поверхности в течение t_0 из-за малой скорости электрохим. окисления. Последнее является главной причиной необратимости электродного процесса. В случае Zn^{2+} для полного восстановления начальной конц-ии ОФ необходимо, чтобы $t_0/t_r \approx 2{,}5$, где t_r — продолжительность периода восстановления, причем $t_0/t_r = (\pi_p - V_i)/(V_f - \pi_p)$, π_p — потенциал пика, v_f — предельный катодный потенциал цикла. Из-за неполной регенерации ОФ π_p анодной и катодной кривых цикла не совпадает. Найденное из сдвига π_p число электронов, участвующих в электродном процессе ($n = 1$), по мнению автора, согласуется с представлением Гейровского о диспропорционировании ионов Zn^{2+} (Heyrovsky J., Faraday Soc. Disc. 1947, 1, 212). Если конц-ия ОФ не успевает полностью восстановиться за t_0, то i_p растет с ростом *h*, причем это приращение i_p пропорционально скорости роста капли Hg. Часть 3, РЖХим, 1957, 30148. С. Майрановский

71259. Влияние трилона Б на полярографические свойства некоторых ионов в хлоридно-аммиачной среде. Предварительное сообщение. Щербов Д. П., Сагалович И. И., Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1957, вып. 1, 32—35 (рез. каз.)

Приведены полярографич. характеристики ряда катионов в присутствии трилона Б (I), указаны области потенциалов, в пределах, в которых данный ион мешает определению других ионов в р-ре с I и без I. Отмечено, что Fe(2+), Cd(2+), Co(2+), Co(3+), Mn(2+), Ni(2+) и Zn(2+) образуют с I настолько устойчивые комплексы, что их восстановление не наступает до разряда фона. С. Майрановский

71260. Полярографическое исследование комплекса мышьяка (3+) с винной кислотой. Трифонов, Еленкова (Полярографско изследване на комплекса на арсен (III) с винена киселина. Трифонов Ас., Еленкова Н.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1956, 4, 35—51 (болг.; рез. русс., нем.)

Комплекс (К) As (3+) (I) с винной к-той (II) на фоне Na_2SO_4, KCl, KNO_3 или $CaCl_2$ дает четкую диффузионную волну восстановления (В) с $n = 3$ (рассчитано по ур-нию Ильковича). При добавлении II к р-ру К появляется 2-я волна, высота которой с ростом конц-ии II приближается к некоторому пределу. Эта волна отвечает каталитич. выделению водорода, катализируемому продуктами В I. При достаточно высокой конц-ии II появляется 3-я волна, отвечающая разряду ионов водорода. Суммарная высота всех 3 волн, равная диффузионному току разряда водорода II, не зависит от конц-ии К, так как при В К потребляется 3 протона. Четкие волны I получены также в аммиачных буферных р-рах. При очень низкой конц-ии I в присутствии II волны I имеют острый максимум, высота которого пропорциональна конц-ии I. С. Майрановский

71261. Полярографическое исследование салициловокислых растворов галлия. Зелянская А. И., Баусова Н. В., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 440—443 (рез. англ.)

Ga полярографич. необратимо восстанавливается в р-рах состава 0,1 *M* NaCl + 0,1 *M* салициловокислый Na (I) (pH 2,5 — 4,5), образуя одну волну с $E_{1/2}$ = = — 0,988*в* (насыщ. к. э.). При pH > 4,5 волна Ga уменьшается, при pH 7,6 исчезает; i_d линейно зависит от конц-ии Ga. Методом полярографич. кулонометрии (РЖХим, 1954, 47884) определено $n = 3$. На основании

изучения зависимости $E_{1/2}$ от конц-ии I, а также зависимости $E_{1/2}$ катодных и анодных волн Ga от pH (РЖХим, 1956, 28637) предложен механизм катодного процесса: $[Ga(C_6H_4OCOO)_3]^{3-} + 3H^+ + 3e \rightarrow Ga + 3(C_6H_4OHCOO)^-$. Н. Малюгина

71262. **Полярография в ацетонитриле. II. Ионы металлов, имеющие различные полярографические свойства в ацетонитриле и воде. Анодные волны. Вольтамперометрия на вращающемся платиновом электроде. Кольтгофф, Кутзе** (Polarography in acetonitrile. II. Metal ions which have significantly different polarographic properties in acetonitrile and in water. Anodic waves. Voltammetry at rotated platinum electrode. Kolthoff I. M., Coetzee J. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1852—1861 (англ.)

В продолжение работы (Часть I, РЖХим, 1957, 65801) исследовано полярографич. поведение ряда катионов (К) металлов в безводн. ацетонитриле (А). Большинство К из-за низкой энергии сольватации в А восстанавливаются в А при менее отрицательных *E*, чем в воде (В), однако Ag и Cu из-за сильной сольватации восстанавливаются в А труднее. Обратимо восстанавливаются в А Ag, Cu(1+), Mn (2+), Ni(2+), Eu(3+), Yb(3+) и Sm(3+); не полностью обратимые волны дают Co(2+), Fe(2+), Cr(2+) и др.; Al, Mg и Be дают не полностью обратимые волны с четким диффузионным током, пропорциональным их конц-иям; на восходящих участках этих волн имеются области с заниженными значениями тока. Показано, что в этих областях наблюдается выделение пузырьков H_2 и выпадение гидроокисей; это объяснено сольволизом указанных К. При добавлении небольших кол-в CH_3COOH или В эти явления исчезают и волны принимают нормальную форму. При анодной полярографии в А растворение Hg наступает при +0,6 *в* (насыщ. к. э.); галоидные ионы, OH^- CNS^- в А деполяризуют Hg-электрод при более отрицательных *E*, чем в В; это объяснено меньшей растворимостью образующихся Hg-соединений в А, чем в В. Вращающийся Pt-микроэлектрод позволяет работать в А от +1,8 до −1,5 *в*; многие К дают четкие волны, высота которых пропорциональна конц-иям К. Ионы галоидов дают на Pt-электроде по 2 волны: 1-я отвечает процессу $6X^- - 4e \rightarrow 2X_3^-$, 2-я р-ции $2X_3^- - 2e \rightarrow 3X_2$. С. Майрановский

71263. **Предволны и последующие волны в полярографии фенилкетонов. Элвинг, Лион** (Prewaves and postwaves in the polarography of phenyl ketones. Elving Philip J., Leone Joseph T.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 782—784 (англ.)

Показано, что под действием УФ-излучения или при стоянии на свету в р-ре пропиофенона (I) в этиловом спирте (II) образуются некоторые продукты, вызывающие на полярограммах разб. р-ров появление предволны (П) и последующей волны (ПВ) наряду с основной волной I. Установлено, что П растет линейно со временем облучения (волна I при этом не изменяется); $i_{(пр.)}$ и $E_{1/2}$ (−1,0 *в* насыщ. к. э.). П не зависят от pH. П имеет диффузионный характер и исчезает при добавлении бисульфита. Показано, что П вызвана продуктом, образующимся из II, при этом I играет роль катализатора или сенсибилизатора. ПВ вызвана ацетальдегидом, образующимся при фотохим. окислении II. С. Майрановский

71264. **Электрохимическое расщепление связи углерод — фтор. Зависимость процесса от pH. Элвинг, Лион** (Electrochemical fission of the carbon — fluorine bond. pH-dependency of the process. Elving Philip J., Leone Joseph T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1546—1550 (англ.)

Изучено полярографич. поведение ω-фторацетофенона (I) при разных т-рах и pH 0,5—11,5. I дает две четкие волны (В), ограниченные диффузией: 1-я отвечает расщеплению C — F связи с образованием ацетофенона (II) (доказано электролизом при заданном *E* и определением F^- в р-ре), 2-я — восстановлению II. $E_{1/2}$ 1-й В при pH <6 становится отрицательнее с ростом pH, при pH > 6 $E_{1/2}$ = 1,1 (по насыщ. к. э.) и не зависит от pH. $E_{1/2}$ 2-й В становится отрицательным с ростом pH при всех pH. $i_{(пр.)}$ 1-й В не зависит от pH и отвечает двухэлектронному процессу, $i_{(пр.)}$ 2-й В изменяется с pH по колоколообразной кривой с максимумом при pH 8,2, т. е. определяется комбинацией одно- и двухэлектронного процессов, характерной для алкилфенилкетонов. Зависимость $E_{1/2}$ от pH в кислой среде (наблюдаемая впервые для разрыва связи C — галоид) объяснена участием протона в образовании переходного комплекса электронного процесса, в котором II оттягивает F от C. С. Майрановский

71265. **Полярографическое поведение ароматических нитрозосоединений. Холлек, Шиндлер** (Polarographisches Verhalten aromatischer Nitrosoverbindungen. Holleck Ludwig, Schindler Ralph), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 1138—1141 (нем.)

Исследовано полярографич. поведение нитрозобензола (I) и ряда его пара-производных в буферных р-рах с 10% метанола и 0,02% агара при 20°. I дает 2 двухэлектронные волны; в сильнокислой среде $E_{1/2}$ 1-й волны сдвигается с ростом pH на —87 *мв* на 1 ед. pH, что объяснено присоединением $3H^+$ с образованием катиона фенилгидроксиламина (ФГ); в слабокислой и нейтр. средах $\Delta E_{1/2}/\Delta pH = -58$ *мв*, что отвечает присоединению $2H^+$ и восстановлению (В) до ФГ. При pH 7 для I $E_{1/2} = -0,479$ (относительно ртутно-сульфатного электрода). Ряд парапроизводных I ведет себя подобно I; их волны, отвечающие В до ФГ, имеют при pH 7 следующие значения $E_{1/2}$: *n*-CHO (II) −0,417; *n*-NO_2 (III) −0,430; *n*-Cl −0,469; *n*-Br −0,471; *n*-J (IV) −0,485; *n*-CH_3 −0,525 *в*. Для II—IV, помимо волн В NO-группы, наблюдаются также волны В других заместителей. *n*-Нитрозофенол (V) и *n*-нитрозодиметиланилин (VI) ведут себя отлично от I. При pH < 4,6 V дает 2 волны, из них $E_{1/2}$ 1-й линейно изменяется с pH (примерно на — 90 *мв* на 1 ед. pH); при pH > 5,5 V дает лишь одну 4-электронную волну с $\Delta E_{1/2}/\Delta pH = -58$ *мв*. VI дает одну 4-электронную волну при всех pH, причем $\Delta E_{1/2}/\Delta pH \approx -58$ *мв*. При pH 7 $E_{1/2}$ V и VI равны соответственно −0,632 и −0,615 *в*. С. Майрановский

71266. **О полярографическом поведении геометрических *син-* и *анти-*изомеров оксимов. II. Тютюл-Стефанова** (Über das polarographische Verhalten der geometrischen *syn-* und *anti-*Oximisomeren. II. Tütülkoff N., Stefanova L.), Докл. Болг. АН, 1956, **9**, № 4, 49—52 (нем.; рез. русск.)

Изучалось полярографич. поведение *син-*(I) и *анти-*(II) изомеров бензальдоксима: *n*-толил-(III), анисальд-(IV), *o*-хлорбензальд-(V), пиперопалоксимов (VI). На фоне 0,1 *M* $(CH_3)_4NJ$ в водно-спиртовых смесях I дают две волны, а II — одну, $E_{1/2}$ последней совпадает с $E_{1/2}$ 1-й волны I. $E_{1/2}$ 1-й волны равны: −2,2; −2,1; −1,9; −2,0 *в*, а $E_{1/2}$ второй −2,5; −2,5; −2,1; −2,3 *в* соответственно для III, IV, V и VI. $i_{(пр.)}$ 1-й и 2-й волн I и волны II линейно зависят от конц-ии. Судя по зависимости $i_{(пр.)}$ от высоты столба Hg, 1-я волна I имеет кинетич. характер, 2-я волна I и волна II — диффузионный. При повышении т-ры для всех оксимов высота 1-й волны быстро увеличивается, а 2-й уменьшается. В смеси изомеров кол-во I определяется по высоте 2-й волны, которая не зависит от присутствия II.

XUM

Авторы делают вывод, что изомер, восстанавливающийся в две волны, имеет форму I, а в одну волну — форму II. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 25897. Н. Малюгина

71267. Полярографическое исследование продуктов, образующихся при окислении этилендиаминтетрауксусной и 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислот и некоторых других аминов на платиновом электроде. Копецкая Л., Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 2, 390—395 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1957, 40787.

См. также: Полярография 71105, 71346, 71905, 71923, 71977, 72009, 24807Бх. Ионообменные мембраны 71293

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

71268. Форма поверхности раздела между жидкостями. Томас (Shape of a liquid interface. Thomas A. G.), Nature, 1957, **179**, № 4563, 776 (англ.)

Исходя из выведенных Рэлеем ур-ний, автор вычислил возрастание поверхности жидкости ΔS, вызванное ее искривлением вблизи смачиваемой ею плоской вертикальной бесконечно длинной стенки (двумерная задача капиллярности), а именно: $\Delta S = (2 - \sqrt{2})\,[\sigma/(\rho_1 - \rho_2)\,g]^{1/2}$, где σ — поверхностное натяжение, ρ_1 и ρ_2 — плотности жидкой и газообразной фаз. Измеренные автором профили поверхности воды, бензола и декана вблизи смачиваемой ими вертикальной стеклянной пластинки весьма точно удовлетворяют ур-ниям Рэлея. Н. Фукс

71269. Изменение поверхностного натяжения воды при растворении в ней электролитов. Дармуа (Sur la variation de tension superficielle de l'eau par dissolution d'un électrolyte. Darmois Eugène), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 10, 1300—1302 (франц.)

Из табличных значений величины $K = d\sigma/dC$ (σ — поверхностное натяжение, C — молярная конц-ия) в водн. р-рах электролитов следует, что разности $K_{MCl} - K_{MNO_3}$, где M = H, K, Na или Li, практически совпадают, т. е. что K данной молекулы является суммой K обоих ионов. Принимая, что K для K^+ и Cl^- равны, автор находит для H^+, NO_3^-, K^+, NH_4^+, Cl^-, Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Br^- и I^- соответственно следующие значения K: —1,00, 0,28, 0,69, 0,69, 0,70, 0,93, 1,00, 2,18, 1,60, 0,64, 0,15. Отсюда по ур-нию Гиббса следует, что в р-рах HCl катион адсорбируется на поверхности, анион десорбируется, а в р-рах солей наоборот. Н. Фукс

71270. Поверхностное натяжение в системе анилин — уксусная кислота. Боховкин И. М., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 856—857

Методом максим. давления в пузырьках сняты изотермы поверхностного натяжения σ системы уксусная к-та (I) — анилин (II) при 10, 20, 30 и 40°. Изломы на изотермах при ~30% II автор приписывает образованию мол. соединения I и II. Сопоставление изотерм σ в системах I — $CO(NH_2)_2$ (РЖХим, 1957, 18536), I — CH_3CONH_2 (РЖХим, 1957, 53944) и I — II показывает, что прочность соединений в расплавах возрастает в указанном порядке. Н. Фукс

71271. Поверхностное натяжение тройных металлических растворов Hg — Cd — K при 22°. Пугачевич П. П., Лазарев В. Б., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 1, 127—129

Ранее описанным (РЖХим, 1957, 14932) прибором измерено при 22° поверхностное натяжение (σ) в системе Hg — Cd — K, в которой K является поверхностно-активным компонентом по отношению к Hg, а Cd — поверхностно-неактивным. При конц-ии ~ 0,040 ат. % K, соответствующей «концентрационной буферной точке» по В. К. Семенченко (Ж. прикл. физики, 1930, **7**, 75), σ тройного р-ра не зависит от конц-ии поверхностно-неактивного Cd. σ тройного р-ра до буферной конц-ии K повышается с увеличением содержания Cd, а за буферной точкой — понижается. Полученные результаты подтверждают сделанный Семенченко вывод об общности адсорбционных процессов в многокомпонентных р-рах, принадлежащих к различным классам. М. Липец

71272. Поверхностное натяжение расплавленных силикатов. Попель С. И., Есин О. А., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 3, 632—641

Проведено измерение поверхностного натяжения (σ) расплавов CaO-SiO_2-Al_2O_3 (I) и CaO — SiO — MgO (II) при различных составах и т-рах по методу максим. давления в пузырьке (РЖХим, 1957, 7699) с применением корундовых капилляров и по форме неподвижной капли. Установлено, что σ чистой расплавленной SiO_2 равно 400 ± 20 *эрг/см²* и повышается при добавлении Al_2O_3, причем наблюдается прямолинейное изменение σ с составом. Замена SiO_2 в расплаве I на CaO или Al_2O_3 приводит к прямолинейному возрастанию σ. Введение же MgO вместо CaO в расплав II почти не отражается на величине σ. Предложенный А. А. Аппеном (Ж. физ. химии, 1952, **26**, 1131, 1399) расчет для компонентов силикатных стекол может быть применен к оксидным расплавам при следующих значениях парц. молярных величин: $\sigma_{SiO_2} = 400$, $\sigma_{CaO} = 520$, $\sigma_{Al_2O_3} = 720$ и $\sigma_{MgO} = 530$ *эрг/см²*. Показано, что при повышении т-ры σ ряда расплавов системы I уменьшается; температурный коэф. при этом составляет 0,20—0,25 *эрг/см²·град*. М. Липец

71273. Межфазное натяжение на границе шлак — железо и поверхностное натяжение расплавов системы закись марганца — кремнезем — глинозем. Микиашвили Ш. М., Самарин А. М., Цылев Л. М., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 4, 54—62

Измерено поверхностное натяжение σ расплавов системы MnO (I) — SiO_2 (II) — Al_2O_3 (III), отвечающих по составу продуктам раскисления стали. Замена I на II значительно снижает σ. Добавление III при постоянстве отношения I : II вызывает некоторое понижение σ, а при постоянном содержании I — повышение σ. σ мало изменяется с т-рой. Натяжение σ^1 на поверхности раздела расплава с жидким Fe понижается при замене I на II или на III и II на III и повышается при добавлении III при постоянном отношении I : III. По резюме авторов

71274. К вопросу о процессе самоадсорбции. 2. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности. Товбин М. В., Савинова Е. В., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 2, 146—151

Исследуя скорость испарения dm/dt воды с поверхности водяной струи (описания опытов не приведено), авторы нашли, что кривая (dm/dt, t) имеет резкий максимум при $t \approx 10^{-3}$ сек., и объясняют это явление тем, что в начальный период молекулы испаряющейся воды идут на образование самоадсорбционного слоя (СС) (часть 1, РЖХим, 1957, 11387). Отсюда для толщины СС получено значение $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ *см*, в согласии с найденным другим методом (часть 1). Из факта существования СС авторы заключают, что поверхностное натяжение σ жидкости на выпуклой поверхности меньше, а на вогнутой — больше, чем на плоской поверхности, и рассчитывают σ воды для вогнутых менисков (при $\rho = 10^{-7}$ *см* $\sigma_{25^\circ} = 99{,}4$ *дн/см*). Н. Фукс

71275. Продолжительность жизни водорода, адсорбированного на слегка окисленной поверхности никеля. Дьюинг, Робертсон (The lifetime of hydrogen

adsorbed on a slightly oxidized nickel surface. Dewing J., Robertson A. J. B.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A240**, № 1222, 423—436 (англ.)

Молекулярный пучок H_2 направлялся на поверхность вращающегося диска из Ni. Кол-во испарявшегося с поверхности в различные моменты времени H_2 измерялось масс-спектрометром. На слегка окисленной поверхности Ni весь попадавший на нее H_2 адсорбировался; последующее его испарение было процессом 1-го порядка с константой скорости $4{,}5 \cdot 10^{11}$ exp $(-11{,}5$ *ккал*/$RT)$ **сек.**$^{-1}$. При адсорбции смешанного пучка из H_2 и D_2 атомный обмен не наблюдался, что указывало на молекулярную адсорбцию H_2. При попытках удаления окисного слоя с поверхности Ni получена неустойчивая поверхность и неопределенные результаты. Продолжительность жизни молекул H_2 на поверхности Cu так мала, что ее не удалось измерить. Резюме авторов

71276. **Хемосорбция и физическая адсорбция воды на кремнеземе. Части I, II. Бур, Херманс, Влескенс** (The chemisorption and physical adsorption of water on silica. I, II. Boer J. H. de, Hermans M. E. A., Vleeskens J. M.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1957, **B60**, № 1, 45—53; 54—59 (англ.)

I. Последовательным многократным взвешиванием высушиваемых и прокаливаемых образцов силикагелей (СГ), полученных гидролизом $SiCl_4$ и осаждением из р-ра Na_2SiO_3 р-ром $NiSO_4$, изучена зависимость дегидратации СГ от т-ры и времени t их нагревания. Показано, что: 1) ниже 110° наблюдается равновесие физ. адсорбция — десорбция воды на СГ; 2) в интервале 120—150° СГ теряет также часть хемосорбированной воды — поверхностных гидроксилов (ПГ); 3) при $\geqslant 380°$ происходит медленное удаление ПГ с одновременным уменьшением уд. поверхности S; 4) при выдерживании прокаленного СГ во влажном воздухе (5—15 *мм* рт. ст. H_2O) ПГ не регенерируются, но обработка СГ жидкой водой восстанавливает ПГ тем быстрее, чем выше т-ра обработки; при регидратации изменяется только природа поверхности СГ, но не его текстура. Для удаления физ. адсорбированной воды достаточно прогреть СГ на воздухе 4 часа при 120°.

II. Измерением изотерм ад(де)сорбции паров H_2O и лауриновой к-ты (I) из р-ра в пентане (20°) на исходных и в разной степени де(ре)гидратированных СГ показано, что по мере удаления ПГ поверхность СГ становится все более гидрофобной, вновь гидрофилизируясь при регидратации СГ. Подтвержден сделанный ранее (Жданов С. Г., Докл. АН СССР, **1949**, **68**, 99) вывод, что капиллярно сконденсированная в порах СГ вода может, подобно жидкой воде, регидратировать (гидрофилизировать) поверхность СГ; однако замечено, что мелкопористые СГ без гистерезисной петли на изотерме также гидрофоби(фили)зируются при де(ре)гидратации. Адсорбция I (а также масляной к-ты) из р-ра в C_5H_{12} на СГ зависит не только от величины S, но также от кол-ва ПГ на единицу поверхности; поэтому сделан вывод о неприменимости адсорбции I для определения S СГ, если не приняты спец. меры. З. Высоцкий

71277. **Хемосорбция спиртов на аморфной двуокиси кремния. Штёбер, Бауэр, Томас** (Chemisorption von Alkoholen an amorphem Siliciumdioxyd. Stöber W., Bauer G., Thomas K.), Liebigs Ann. Chem., 1957, **604**, № 1-3, 104—110 (нем.)

Изучено хим. взаимодействие CH_3OH, C_2H_5OH, *н*-C_3H_7OH и *н*-$C_8H_{17}OH$ с поверхностью аморфного кремнезема (I) (препарат «Аэросил» с уд. поверхностью 136 $м^2/г$). Р-ция спиртов (С) с I осуществлялась: 1) методом их адсорбции из газовой фазы (7 час. при 150°); 2) длительным кипячением I в С при атмосферном давлении; 3) обоими предыдущими методами, но на I, прокаленном при 800° и 10^{-4} *мм* рт. ст.; 4) обработкой в автоклаве (6 час. при 250°, давл. 10—30 *атм*). Анализ химически связанных С производился сжиганием в кислороде. Обработанные С образцы I исследовались на смачиваемость их водой. Установлено, что при р-ции С с I образуется поверхностный слой эфира, причем обработка в автоклаве приводит к замене всех (6,2 $\mu M/г$) ОН-групп I на алкоксильные группы ($\Theta = 1$). Наблюдавшиеся на опыте значения $\Theta > 1$ объясняются дополнительным алкоголизом связей Si — O — Si с последующим образованием эфира. С ростом Θ увеличивается энергия активации образования поверхностного слоя эфира. Гидрофобность поверхности I также возрастает с ростом Θ. З. Высоцкий

71278. **Абсолютные изотермы адсорбции паров нормального, изо- и циклопентанов на кварце и силикагелях. Киселев А. В., Эльтеков Ю. А.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 1, 250—262 (рез. англ.)

Методом вакуумной капиллярной микробюретки (Древинг В. П. и др., Докл. АН СССР, 1952, **86**, 349) при 0° и 20° сняты изотермы адсорбции (ИА) паров *н*-пентана (I) и циклопентана (II) на кварце и силикагелях (СГ) разной текстуры и вычислены абс. и приведенные ИА. Результаты сопоставлены с полученными ранее (см. ссылку) для адсорбции (А) изопентана (III) на ряде СГ. Абс. ИА I на кварце, стекле пирекс и крупнопористом СГ совпадают. Для СГ с порами, меньшими 50 А, ИА I—III искажаются из-за усиления адсорбционного потенциала благодаря аддитивности преобладающих в данном случае дисперсионных сил. Абс. ИА, вычисленные в зависимости от p/p_s близки, но при одинаковых абс. давлениях А убывает в ряду **II** > **I** > > **III**. На непористом SiO_2 А **II** > А **I**, а на мелкопористом СГ А **I** > А **II**, т. е. избирательность А можно менять, изменяя текстуру адсорбента. На непористых адсорбентах А I в области монослоя уменьшается в ряду графит > $BaSO_4$ > SiO_2. З. Высоцкий

71279. **Энергия адсорбции углеводородов на графите. Авгуль Н. Н., Киселев А. В.**, Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 4, 673—676

Теоретически рассчитана (РЖХим, 1957, 34084) энергия адсорбционной связи (Ф) углеводородов на графите. Исследовано влияние на Ф удлинения, разветвления и замыкания углеродной цепи, двойной и ароматич. связи. Константа дисперсионного притяжения рассчитана по ф-ле Кирквуда $C = -6mc^2\alpha_1\alpha_2/(\alpha_1/\chi_1 + \alpha_2/\chi_2)$, где m — масса электрона, c — скорость света, α_1, α_2 — поляризуемости, χ_1, χ_2 — диамагнитные восприимчивости атомов адсорбента и молекул адсорбата. В случае адсорбции на базисной плоскости решетки графита $C = -6{,}58 \cdot 10^{-17}\ \alpha_2/(\alpha_2/\chi_2 - 0{,}888 \cdot 10^5)$ *ккал-см*^{6}/*моль*. Ф *н*-алканов и моноолефинов выражаются соответственно ф-лами $\Phi = 0{,}9 + 1{,}85\ n$ и $\Phi = 0{,}1 + 1{,}85\ n$ *ккал/моль*, где n — число атомов углерода в молекуле. Для более точных расчетов необходимо учитывать анизотропию поляризуемости и магнитной восприимчивости адсорбируемых молекул, Ф на призматич. плоскости в квадрупольные члены Ф. В работе приводится сопоставление рассчитанной Ф с теплотой адсорбции, которая в случае углеводородов практически не зависит от степени заполнения поверхности. Ю. Эльтеков

71280. **Гравиметрический метод изучения адсорбции газов и паров на твердых телах. Дьос-Лопес-Гонсалес, Пино-Васкес** (Tecnica gravimétrica para el estudio de la adsorción de gases y vapores en solidos. Dios Lópes González Juan de, Pino Vázquez Carmen del), An. Real soc. esp. fís. y quim., 1957, **B53**, № 4, 299—302 (исп.; рез. англ.)

71281. Адсорбция на углях из бинарных жидких смесей. Некоторые поверхностные коэффициенты активности. Блэкберн, Киплинг, Тестер (Adsorption on carbons from binary liquid mixtures: some surface activity coefficients. Blackburn A., Kipling J. J., Tester D. A.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2373—2379 (англ.)

При 20° интерферометрич. методом изучена адсорбция (А) из ряда бинарных смесей органич. жидкостей на активированном водяным паром угле из скорлупы кокосовых орехов (I), непористой саже сферон-6 (II) и непористом ачесоновском графите (III) с уд. поверхностью 120 *м²/г*; вычислены и сравнены поверхностные коэф. активности f_s для жидкостей, исследованных в этой и прежних работах (см. РЖХим, 1956, 18935; 54100). Обнаружено 3 типа кривых зависимости f_s от поверхностной мол. доли компонента в соответствии с различными типами изотерм изменения конц-ии р-ра и индивидуальных изотерм адсорбции. Делается вывод, что решающее значение имеют силы взаимодействия между твердой поверхностью и адсорбатом, хотя в отдельных случаях (напр., в системе $CHCl_3$ — ацетон) могут преобладать межмолекулярные силы типа Н-связей. Часть результатов объясняется бо́льшим сродством углеродной поверхности к менее полярной CH_3-группе, чем к атому Cl. Сравнением абс. величин А смесей C_6H_6-циклогексан на I и II показано, что пористость I почти не сказывается на А; в случае III наблюдается слабая избирательная А циклогексана при малых его конц-иях. Сделан общий вывод, что между f_s и коэф. активности в жидкой фазе корреляции, как правило, нет, за исключением случаев сильного межмолекулярного взаимодействия в жидкой фазе. З. Высоцкий

71282. Измерение диэлектрической проницаемости иммерсионным методом и исследование адсорбции на поверхностно-активных веществах. Сообщение I. Иммерсионные измерения диэлектрической проницаемости силикагеля. Эберт, Лангхаммер (Immersions-DK-Messungen und Adsorptionsuntersuchungen an oberflächenaktiven Substanzen. 1. Mitt. Immersions-DK-Messungen an Silicagel. Ebert G., Langhammer G.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 206, № 5-6, 385—393 (нем.)

Иммерсионным методом (ИМ) при 19,5 ± 0,2° с применением в качестве пропитывающих жидкостей смесей бензол — дихлорэтан и бензол — нитробензол измерена диэлектрич. проницаемость (ε) размолотых (0,06—1,0 *мм*) образцов активированного (I) (12 час. при 140° в сушильном шкафу) и неактивированного воздушно-сухого (II) силикагеля. В отличие от предыдущих работ (Vollmar H., Z. Elektrochem., 1944, 50, 152) найдено, что для I $\varepsilon = 8,2$ в обеих жидких смесях, однако для II ε, как и в прежних работах, измерить с помощью ИМ не удается. Сделан вывод о принципиальной возможности применения ИМ для измерения ε силикагеля в форме I, но найденное значение ε, по-видимому, отличается от истинной ε силикагеля вследствие избирательной адсорбции полярного компонента жидкой смеси. З. Высоцкий

71283. Изменение поверхности вермикулита при кислотной и термической обработке. Дьос-Лопес-Гонсалес, Кано-Руис (Modificaciones en la superficie de una vermiculita por tratamiento acido y termico. Dios Lopez Gonzalez J. de, Cano-Ruiz J.), An. Real. soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 4, 293—298 (исп.; рез. англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 61216) определено кол-во катионов, удаленных из марокканского вермикулита (I) при обработке HCl различной конц-ии *с*, а также кол-во «свободной кремнекислоты» (СК) в обработанных образцах I. Рентгенограммы показывают, что СК расположена не между силикатными слоями, а, по-видимому, на граничных ребрах этих слоев или же образует независимые ядра. Уд. поверхность *S* исходного и активированного I, измеренная по адсорбции *н*-бутана при 0°, значительно возрастает с ростом *с*. При нагревании образцов I (110—650°) найдено, что *S* уменьшается с ростом т-ры нагрева. Значительное возрастание *S* при кислотной обработке, по-видимому, обусловлено образованием СК. Резюме авторов

71284. Последние достижения в количественной хроматографии на бумаге. Лакур (Récents progrès dans la chromatographie quantitative sur papier. Lacourt A.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 269—288 (франц.; рез. нем., англ.)

Обзор. Библ. 24 назв.

71285. Практические применения газовой хроматографии. Лейте (Praktische Anwendungen der Gas — Chromatographie. Leithe W.), Österr. Chem.— Ztg, 1957, 58, № 11-12, 141—148 (нем.)

Описание метода газожидкостной хроматографии и его основные применения. Н. Ф.

71286. Газовая хроматография. Хьюз (Gas chromatography. Hughes H. W. D.), J. Junior Instn Engrs, 1957, 67, № 9, 255—277 (англ.)

Общие сведения о методе и подробное описание выпущенного фирмой Гриффин и Джордж аппарата для газовой хроматографии. Н. Ф.

71287. Разделение и фракционирование методом вспенивания. Абриба (Séparations et fractionnements par moussage. Abribat Marcel), Chim. analyt., 1957, 39, № 6, 217—224 (франц.)

Обзор. Библ. 24 назв.

71288. Высаливательная хроматография. I. Спирты. Сарджент, Риман III (Salting-out chromatography. I. Alcohols. Sargent Roger, Rieman William III), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 354—358 (англ.)

Хроматографич. разделение спиртов достигается на колонках с ионообменными смолами при элюировании водн. р-рами солей (РЖХим, 1957, 4014). Название «высаливательная хроматография» соответствует механизму процесса, обусловливающего разделение смесей неэлектролитов. Приведены результаты серии опытов с 10 одноатомными спиртами, пропиленгликолем и глицерином на различных типах ионитов. Исследовано влияние на эффективность разделения типа ионита, степени его поперечной связанности и величины зерна, кол-ва загружаемых в колонку спиртов, природы применяемой для элюирования соли и скорости пропускания р-ра. Наилучшие результаты достигнуты при применении анионита дауэкс-1 и катионита дауэкс-50 и элюировании р-рами сульфатов NH_4, Na и Mg. На основе эксперим. результатов вычислены коэф. распределения для каждого из исследованных спиртов между смолой и водн. р-ром. В. Анохин

71289. К изучению электрофореза на носителях. Одюбер, Манд (Contribution à l'étude de l'électrophorèse sur support. Audubert René, Mende Serge de), J. rech. Centre nat. rech. Scient., 1956, № 36, 349—364 (франц.)

На основе эксперим. исследования миграции катионов Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+} и Ca^{2+} при электрофорезе на бумаге, распределения электрич. поля вдоль бумажной полосы и гидродинамич. потоков, обусловленных электроэндосмосом и испарением, строится теория электрофоретич. смещения ионов, приводящая к вычислению их абс. подвижностей. Формулируются следующие выводы: 1) смещение иона при заданных условиях опыта не зависит от его положения относи-

тельно края бумажной полосы; 2) на величину смещения иона не влияет конц-ия в-ва в исходном пятне (при условии, что она не превосходит некоторой максим. величины) и 3) скорость смещения ионов одинакова как в р-рах чистых их солей, так и в смешанных р-рах. В. Анохин

71290. **Исследования по электрофорезу на бумаге во влажной камере. V. Непрерывный электрофорез с блокированием электродов при помощи мембраны. Пучар** (Beiträge zur Kenntnis der Papierelektrophorese in feuchter Kammer. V. Kontinuierliche Elektrophorese mit Blockierung der Elektroden durch eine Membrane. Pučar Zvonimir), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 1, 1—5 (нем.; рез. сербохорв.)

Путем наклеивания целлофановых полосок на канавки в электродах аппарата для непрерывного электрофореза (часть IV, РЖХим, 1957, 48429) устраняются потери р-ра электролита (или буферного р-ра) в канавках, что весьма важно для длительной работы аппарата без присмотра. Однако при этом существенно изменяются как горизонтальная (электрофоретич.), так и вертикальная (хроматографич.) компоненты миграции разделяемых в-в. Эти изменения исследованы теоретически и экспериментально. Проведено сравнение электрофореза с мембраной и без нее и указаны преимущества и недостатки обоих методов. Резюме автора

71291. **Исследование ионообменников посредством интерферометрии. Фолленнус, Платцер** (Étude des échangeurs d'ions par interférométrie. Follenius Marguerite, Platzer Roger), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 21, 2603—2605 (франц.)

Описан опыт применения интерференционной микроскопич. методики (Françon M., Rev. d'Opt. (Théor. instrum.), 1952, 31, 65, 170) к наблюдению единичного зерна ионита, погруженного в р-р электролита (нитрат уранила). Течение процесса ионного обмена может легко наблюдаться по изменениям окраски каймы толщиной в несколько сотых *мм*, отчетливо видимой на краю зерна. Метод пригоден для исследований по кинетике ионного обмена. В. Анохин

71292. **Приготовление, свойства и применение смоляных ионообменных мембран. Бедюно** (Préparation — propriétés et emplois des membranes résineuses échangeuses d'ions. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1957, **60**, № 1237, 203—211 (франц.)

Окончание обзорной статьи (РЖХим, 1957, 63235). Библ. 21 назв. В. Анохин

71293. **Ионообменные смоляные мембраны. Тростянская Е. Б., Лосев И. П., Тевлина А. С.,** Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 2, 214—219 (рез. англ.)

Приводятся данные, характеризующие обменную емкость, набухаемость, кислотное число, скорость обменной сорбции для 6 катионитовых мембран (Мб) и механич. показатели для 18 образцов карбоксильных, сульфо- и фосфорнокислых катионитовых, слабо-, средне- и сильноосновных анионитовых Мб, изготовленных по способу сочетания порошкообразного ионита со связующим. Разработанный метод изготовления ионитовых Мб и пленок дает возможность в широких пределах изменять их размеры, степень эластичности, набухаемость, водопроницаемость, емкость, электропроницаемость и применять для их производства любые ионообменные сорбенты. Ионообменные свойства пленок и Мб аналогичны соответствующим зерненым ионитам. Применение ионитовых высоконабухающих пленок и Мб для одновременного извлечения из р-ров катионов и анионов облегчает последующую регенерацию ионитов и очистку вязких р-ров. В. Анохин

71294. **Нафтохиноновые и антрахиноновые редокс-смолы и гидрофильные редокс-смолы смешанной конденсации. Манекке, Бар** (Naphtha- und Anthrachinonredoxharze sowie hydrophile Mischkondensationsredoxharze. Manecke G., Bahr Ch.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 8, 260 (нем.)

Для повышения хим. стойкости электронообменных смол типа хинон-гидрохинон произведен синтез фенолформальдегидных смол с введением в качестве 3-го компонента многоядерных ароматич. производных (юглон, 2-оксиантрахинон, ализарин, антраруфин, хинализарин, хризазин и порфирин). Кривые потенциометрич. титрования этих смол более пологи, а нормальный редокс-потенциал на 200—500 *мв* выше, чем у соответствующих мономеров. Вероятно, это обусловлено образованием координационных связей или Н-мостиков между гидрохинонной формой и окислителем. Скорость окислительно-восстановительных процессов на описанных смолах ниже, чем на простых хинон — гидрохинонных. Редокс-емкость новых смол лежит в пределах 0,7 (пурпурин) — 4,5 (юглон) *мэкв/г*. Смола, полученная поликонденсацией сульфофенола, гидрохинона и формальдегида, обладает редокс-емкостью 8 *мэкв/г*, а ионообменной емкостью 0,9 *мэкв/г*. Нормальный потенциал и скорость окислительно-восстановительного процесса на этой смоле мало отличаются от наблюдаемых на смолах без сульфогрупп. В. Анохин

71295. **Теория динамики ионного обмена. IV. Уравнение движения стационарного фронта. Рачинский В. В.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 2, 444—451 (рез. англ.)

Излагается способ нахождения константы интегрирования z_0 в асимптотич. ур-нии движения стационарного фронта динамически сорбируемого 1-валентного иона при константе обмена $k < 1$ (РЖХим, 1956, 35565). Окончательный вид искомого ур-ния движения стационарного фронта: $x = hut/(1 + h) + [u/\beta(1 + h)]\{[k \ln(1 - y) - \ln y](1 - k)^{-1} - 1\}$. Обозначения те же, что и в прежних сообщениях. Дается качеств. характеристика движения различных точек фронта на начальных стадиях его формирования и делается вывод о существовании такой точки $\bar{y}$, которая вскоре после начала процесса обязательно будет двигаться с постоянной скоростью. Выводы теории подтверждены экспериментально на примере обмена катиона Rb^+, меченного радиоактивным изотопом Rb^{86}, на катион NH_4^+ на смоле КУ-2. Часть III см. РЖХим, 1956, 71347. В. Анохин

71296. **Зависимость обменной сорбции ионов от их строения. 2. Сорбция двухвалентных аминов. Давыдов А. Т., Скоблионок Р. Ф.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 2, 183—187

Изучена обменная сорбция *о*-, *м*- и *п*-фенилендиаминов на Ca^{2+}-формах сульфоугля и эспатита. Изотермы обменной сорбции для всех исследованных систем идентичны. Конц-ии анионов Cl^- в исходных и равновесных р-рах одинаковы, что указывает на отсутствие мол. сорбции; в то же время число эквивалентов сорбированных фенилендиаминов превосходит число эквивалентов десорбированных катионов Ca^{2+}, вероятно, благодаря сорбции аполярных форм аминов. Сорбционная емкость катионитов по фенилендиаминам равна емкости по 1-валентным аминам. Часть I см. РЖХим, 1956, 57707. В. Анохин

71297. **Исследование обменной адсорбции анионов на синтетических анионитах. Давыдова Р. З.,**

XUM

Давыдов А. Т., Зап. Харьковск. с.-х. ин-та, 1957, **14(51)**, 99—107

Измерено время установления равновесия при обмене 1- и 2-валентных анионов на анионитах ММГ и Н — о в CO_3^{2-}-форме и проверена приложимость ур-ний изотерм обменной сорбции Б. П. Никольского и Фагелера. Вычисленные по этим ур-ниям константы обмена отклоняются от средних значений на ±3,8% (в лучшем случае) и до ±54,4% (в худшем случае). По величине средних констант анионы располагаются в ряд: $HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > H_2PO_4^- > J^- > Br^- > NO_3^- > Cl^-$. В. Анохин

71298. **II. Ионообменное разделение радиоактивных редкоземельных элементов. Преображенский Б. К., Калямин А. В., Лилова О. М.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 5, 1164—1166

Исследована применимость катионита КУ-2-Х6 для быстрого разделения радиоактивных изотопов редкоземельных элементов на малых (длина 18 *см*, диам. 2 *мм*) колонках при элюировании нейтр. р-ром лактата аммония с постепенно повышающейся конц-ией от 0,19 до 0,5 *M* (часть I, РЖХим, 1957, 30218). Равновесие обмена на смоле КУ-2-Х6 устанавливается в несколько раз быстрее, чем на дауэкс-50-Х12. Разделение смеси Lu и Yb проведено за 5 мин. Достигнуто хорошее разделение Y и Dy, обычно плохо разделяющихся. Форма частиц смолы не влияет существенно на разделение. В. Анохин

71299. **Поглощение двуокиси углерода ионообменными смолами. Смарт, Деррик** (Observations on the carbon dioxide absorption properties of ion exchange resins. Smart Richard C., Derrick William S.), Anesthesiology, 1957, **18**, № 2, 216—222 (англ.)

Исследована применимость влажных анионитов в OH^--форме для извлечения CO_2 из газовых смесей при анестезии в закрытой системе. Показано, что можно достигнуть 95%-ного извлечения CO_2 при величине зернения анионита 20 меш, но при этом сильно затрудняется фильтрование газа через поглощающий слой. Более крупное зернение облегчает фильтрование газа, но соответственно уменьшается степень полноты извлечения CO_2. В. Анохин

71300. **Подвижность ионов щелочных и щелочноземельных металлов в полевых шпатах. Вьяр, Сабатье** (Mobilité des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspaths. Wyart J., Sabatier G.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, **79**, № 7—9, 444—448 (франц.)

Установлено, что полевые шпаты (ПШ), аналогично цеолитам, в р-рах солей при т-рах > 350° вступают в ионообменные р-ции. Изучался состав щел. ПШ, находящихся в равновесии со смешанным р-ром NaCl-KCl при 500°. Альбит и ортоклаз существуют совместно в узкой области, где отношение конц-ий Na : K ≈ 6; при других конц-иях обнаружены чистые альбит или ортоклаз. Для коэф. диффузии пары Na — K в кристаллах микроклина при 500° найдено из измерений скорости обмена значение $8 \cdot 10^{-10}$ *см²/сек.* П. Зоркий

См. также: Адсорбция 71014, 71247, 72027, 72231, 72525. Поверхн. натяжение, 71040, 72304; 24108Бх. Исслед. поверхностей 71172, 71180. Хроматография 71901—71903, 71980, 71982, 71984, 71985, 72001, 72004, 72008, 72028, 72029, 71284—71288; 24086Бх, 24097Бх, 24098Бх, 24101—24104Бх, 24111—24115Бх, 24138Бх, 24143Бх, 24167Бх. Ионный обмен 71298, 71355, 71922, 72886—72890; 24136Бх, 24145Бх. Электрофорез 72000, 72028, 71289, 71290, 24087Бх, 24094Бх, 24099Бх, 24100Бх, 24102Бх, 24113Бх, 24127Бх. Тонкие пленки 71011, 71253.

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

71301. **Конденсационно-пептизационный метод получения золей. Кремнев Л. Я., Волкова Т. А.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 37, 143—145

Описан и иллюстрирован примерами (золи $Cu_2Fe(CN)_6$, Ag_3PO_4, $Fe_2(MoO_4)_3$, $Cr(OH)_3$) способ получения гидрозолей при хим. р-ции образования труднорастворимых в воде соединений путем введения ограниченного объема конц. р-ра одного из реагентов в большой объем разб. р-ра другого реагента. Резюме авторов

71302. **Влияние пептизаторов на рост кристаллов нерастворимых солей металлов. Часть II. Уменьшение размеров частиц кристаллических нерастворимых солей металлов (и образование золя) под действием поверхностно-активных веществ. Пактер** (The effect of peptising agents on the crystal growth of insoluble metal salts. Part II. The reduction of particle size of crystalline insoluble metal salts (and sol formation) by surface-active agents. Packter A.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2359—2363 (англ.)

Исследовано влияние макромолекул и колл. электролитов на осаждение кристаллич. нерастворимых солей металлов из пересыщ. р-ров. Объекты и методы исследования описаны ранее (часть 1, РЖХим, 1957, 7742). Под влиянием указанных в-в скорость роста кристаллов из мицелл (М) понижается в большей степени, чем скорость коагуляции; поэтому появление новой фазы в пересыщ. р-ре запаздывает, а средние размеры частиц уменьшаются. Средняя масса частиц выражается экспоненциальной функцией обратной конц-ии пептизирующего агента. Очевидно, пептизация происходит за счет адсорбции добавленного в-ва на поверхности образующих золь М; при этом возникает своего рода защитная пленка, препятствующая росту кристаллов и коагуляции М. Обсуждена зависимость пептизирующего действия соответствующих в-в от степени их гидрофильности, длины гидрофобных групп, степени полимеризации и тенденции к агрегации или ассоциации. При этом решающим обстоятельством является наличие или отсутствие стерич. затруднений, препятствующих образованию защитной пленки. С. Френкель

71303. **Новый метод получения препаратов для электронной микроскопии. Шугар** (Eine neue Dispersionstechnik zur Herstellung von elektronenmikroskopischen Präparaten. Sugár I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **10**, № 4, 413—419 (нем.; рез. русск., англ.)

Показано, что получение не содержащих агрегатов препаратов колл. частиц возможно при диспергировании материала в р-ре подходящего защитного коллоида с последующим вымыванием последнего из высушенного препарата. С другой стороны, этот метод может быть использован для изучения защитного действия коллоидов. Резюме автора

71304. **О седиментационных исследованиях гуминовых кислот. Шеффер, Цихман, Шлютер** (Über Sedimentations-Untersuchungen an Huminsäuren. Scheffer F., Ziechmann W., Schlüter H.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 3, 63 (нем.)

Интерпретация диаграмм седиментации гуминовых к-т (ГК) в ультрацентрифуге была до настоящего времени затруднена ввиду крайней полидисперсности ГК. С помощью препаративного электрофореза на бумаге удалось расфракционировать образец синтетич. ГК, приготовленной на основе гидрохинона, и исследовать нижнюю (тяжелую) и верхнюю (легкую)

фракции в ультрацентрифуге при 180 000 *g*. Для этих фракций получены седиментационные коэф. соответственно 4,27 ± 0,283 и 0,427 ± 0,08 ед. Сведберга.
С. Френкель

71305. Исследование механических свойств пластичных дисперсных систем в условиях одноосного растяжения и сжатия. Мосихин Е. П., Виноградов Г. В. Коллоидн. ж., 1957, 19, № 3, 311—318 (рез. англ.)

Предложен новый метод исследования реологич. свойств пластичных дисперсных систем путем их испытания в условиях одноосного растяжения и сжатия. Описаны 2 установки для проведения подобных исследований. На примере гомогенизированных Са-смазок (солидолов) показано, что разрушение образцов пластичных дисперсных систем при растяжении происходит в направлении действия максим. касательных напряжений, т. е. по механизму пластич. разрыва. Определен модуль Юнга солидола ($3 \cdot 10^3$ *г/см²*) и показано, что в пределах чисто упругих деформаций относительные удлинения составляют десятые доли процента. При деформациях за пределами чистой упругости обнаружена заметная пластичность смазок. Отношение предела прочности при растяжении и предела сдвиговой прочности (опыты в ротационных эластометрах) равно ≈ 2. Рассмотрены гистерезисные явления при нагружении и разгрузке в области пластич. деформаций и показано, что разупрочнение и тиксотропия могут проявляться у пластичных дисперсных систем при напряжениях ниже предела прочности. Резюме авторов

71306. К вопросу теории течения пластичных дисперсных систем. Тябин Н. В., Виноградов Г. В., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 3, 352—360 (рез. англ.)

Разработан метод апроксимации нелинейных ур-ний течения пластичных дисперсных систем (ПДС) в виде группы линейных ур-ний Шведова — Бингама (1) и Ньютона (2). Благодаря этому процесс течения ПДС может быть описан дифференциальными ур-ниями течения вязкой и вязко-пластич. сред. Метод апроксимации применен к обработке опытных данных по течению солидолов в капиллярных и ротационных вискозиметрах. Показано, что в пределах 5—6 десятичных порядков кривая течения солидола может быть представлена несколькими ур-ниями (1) и ур-нием (2). Рассмотрено течение ПДС в круглой трубе, когда закон течения апроксимируется *n*-ур-ниями (1). Получено выражение, связывающее секундный расход среды и перепад давления.
Резюме авторов

71307. Диэлектрическая проницаемость некоторых тиксотропных систем. Солдатов Б. И., Праці Одеськ. ун-ту. Тр. Одесск. ун-та, 1956, **146**, Зб. студ. робіт, Сб. студ. работ, № 4, 161—165

Показано, что диэлектрич. проницаемость ε тиксотропной системы меркаптобензотиазол (I) — нитробензол падает при разрушении структуры системы и принимает первоначальное значение за время ~20 мин., значительно превышающее время тиксотропного затвердевания. В системе I — бензол изменения ε при разрушении структуры не наблюдалось. Эти наблюдения свидетельствуют о потере дипольными молекулами в пристеночном слое части степеней свободы. Н. Фукс

71308. Действие основной соли оксихлорида алюминия на структурно-механические свойства суспензии асканделя. Узнадзе Э. Д., Шишниашвили М. Е., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 3, 368—375 (рез. англ.)

Оксихлорид Al (I), получаемый обработкой свежеосажденной $Al(OH)_3$ 0,1—0,2 н. HCl, является эффективным структурообразующим электролитом и может применяться в качестве добавки к бентонитовым суспензиями при бурении слабокислых или нейтр. пород. Введение I в суспензию асканделя вызывает значительное возрастание прочности тиксотропной структуры благодаря образованию сеток, состоящих из укрупненных агрегатов частиц асканделя.
По резюме авторов

71309. Тиксотропные и структурно-механические свойства суспензии асканделя в зависимости от состава обменного комплекса. Кобахидзе Е. И., Шишниашвили М. Е., Серб-Сербина Н. Н., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 3, 299—306 (рез. англ.)

Изучена зависимость структурно-механич. свойств суспензий (Сп) асканделя (I) от состава обменного комплекса. Замещение последнего ионами Na^+ вызывает пептизацию Сп; поэтому тиксотропная структура (ТС) не возникает в Сп Na-I независимо от их конц-ии *c*. Электродиализованные Сп Na-I, напротив, тиксотропны. Сп Ca-I и электродиализованного Al-I кинетически неустойчивы: они оседают и образование ТС в них происходит лишь при высоких *c*. Обработка нетиксотропных Сп Na-I и неустойчивых Сп Ca-I 1 н. NaOH приводит к образованию ТС: в 1-м случае благодаря коагулирующему действию щелочи избытка, во 2-м благодаря диспергирующему действию NaOH. Сп Na-I и Ca-I, обработанные р-ром NaOH, по своим структурно-механич. свойствам относятся к условно твердообразным (пластично-вязким) системам. По резюме автора

71310. Реология некоторых двухмерных дисперсных систем. Олдройд (The rheology of some two-dimensional disperse systems. Oldroyd J. G.), Proc. Cambridge Philos. Soc. Math. and Phys. Sci., 1957, **53**, № 2, 514—524 (англ.)

Проведено теоретич. исследование деформационных свойств 2-мерных 2-компонентных дисперсных систем на модели, обладающей упругими и вязкостными свойствами. Выведенные ур-ния применены к описанию реологич. свойств межфазных поверхностных слоев, состоящих из элементов одного компонента, распределенных в среде второго. А. Таубман

71311. Влияние соотношения галоидного серебра и желатины в фотографической эмульсии на ее пластично-вязкие свойства. Леви С. М., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 2, 106—109

Установлено, что с увеличением в эмульсии содержания галоидного Ag эмульсия утрачивает свои пластично-вязкие свойства и приобретает свойства упругого хрупкого тела. Это приводит к нарушению адгезии между подслоированной основой и эмульсионным слоем. Резюме автора

71312. Об измерении статического напряжения сдвига глинистых растворов. Жуховицкий С. Ю., Нефт. х-во, 1957, № 6, 17—19

71313. О напряжениях, возникающих при пределе упругости, и пластических деформациях глинистых растворов. Линевский А. А., Нефт. х-во, 1957, № 6, 11—17

71314. Физико-химические исследования гидрозоля стеариновой кислоты. Рой (Physico-chemical studies on aqueous stearic acid sol. Part I. Roy R. S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 3, 213—216 (англ.)

В микроэлектрофоретич. кюветке измерена скорость катафореза *V* частиц золя стеариновой к-ты (I) в водн. р-рах сульфата *н*-бутилгуанидина (II). С ростом конц-ии II *c V* сперва убывает до *c* 0,1—0,17%, затем возрастает до *c* 0,2—0,23%, а затем снова убывает. При всех *c V* заметно уменьшается

ХИМ

с течением времени (в интервале 3—45 мин.). Сделана попытка объяснения сложной зависимости V от c, основанная на представлении об адсорбции ионов II на поверхности частиц I и вытеснении ионов H^+ из гидратирующего слоя. Н. Фукс

71315. Электрохимическое изучение бентонитовых суспензий. 1. Действие гидроокиси натрия на суспензии электродиализованного аскангеля. Усков И. А., Ускова Е. Т., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 3, 361—367 (рез. англ.)

Изучено влияние добавок NaOH на pH, проводимость и ζ-потенциал суспензий электродиализованного аскангеля. Показано, что поверхностный слой частиц бентонита (I) состоит на $^2/_3$ из кремневой к-ты и на $^1/_3$ из $Al(OH)_3$. Небольшие добавки NaOH незначительно увеличивают ζ. Начиная с 500 *μэкв* NaOH на 1 *г* I ζ резко возрастает, проходит через максимум при 700 *μэкв* и падает до первоначального значения при 830 *μэкв*. Предложено объяснение этим наблюдениям. Сделан вывод, что поверхностный слой I имеет амфотерный характер. Внутренняя обкладка двойного электрич. слоя H-I состоит из ионов $HSiO_3^-$ и частично $Al(OH)_2^+$, наружная — из ионов H^+ и очень небольшого числа ионов OH^-. В Na-I внутренняя обкладка состоит из $HSiO_3^-$ и AlO_2^-, внешняя из Na^+. По резюме авторов

71316. Влияние примесей на электростатическую зарядку жидких углеводородов при их течении. Хампель, Лутер (Beeinflussung der elektrostatischen Aufladung strömender Kohlenwasserstoffe durch Fremdsubstanzen. Hampel Bruno, Luther Horst), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 5, 323—329 (нем.; рез. англ., франц.)

Произведены измерения электростатич. зарядки очищ. *н*-гептана при движении его по Pt-капилляру длиной 250 *мм* и диам. 2,5 *мм*, при различных конц-иях примесей (спиртов, перекисей, жирных к-т, сложных эфиров, аминов, меркаптанов, силиконов). Ток зарядки пропорционален проводимости жидкости в диапазоне $10^{-8}-10^{-11}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. Электростатич. зарядка технич. фракций углеводородов обусловлена в основном содержащимися в них продуктами окисления. В. Дунский

71317. Теоретические исследования рассеяния света коллоидными сферами. III. Аналитические выражения для мутности, аппроксимирующие решения уравнений Ми в пределах до первого максимума. Хеллер (Theoretical investigations on the light scattering of colloidal spheres. III. Analytical expressions for turbidity approximating the performance of the Mie equations prior to the first maximum. Heller Wilfried), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1258—1264 (англ.)

Выведены приближенные ур-ния для уд. мутности в системах рассеивающих сфер. Общее ур-ние мутности $\lg[(\tau/c)_0\lambda] = I_0(\alpha, m) + S(\alpha, m)\lg(m-1)$ (часть II, РЖХим, 1957, 68544), представляется на билогарифмич. графике прямой линией при постоянных α, если $m \leqslant 80\%$ от того значения, при котором появляется максимум мутности. Ниже этого предела $\lg[(\tau/c)_0\lambda] = I_0(\alpha) + S(\alpha)\lg(m-1)$. Таким образом, задача сводится к определению $I_0(\alpha)$ и $S(\alpha)$ в указанных пределах m. Подобраны подходящие простые функции для последовательных участков этих кривых. Выбор таких функций определялся условием, чтобы значения α не отличались более, чем на 5%, от α, рассчитанных по точным ур-ниям Ми. Все вычисления сделаны для $\lambda_0 = 5461$ Å и воды при 25° в качестве дисперсионной среды. Пределы m, для которых получаются правильные значения α, значительно шире диапазона пригодности ур-ний Рэлея — Ганса и Дебая. С. Френкель

71318. Определение среднего размера частиц тонких черных порошков посредством измерения отражательной способности. Роз (Determination of the mean particle size of fine black powders by the measurement of reflectivity. Rose H. E.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 5, 244—250 (англ.)

Измерена отражательная способность R различных порошков черного цвета. Средний размер частиц в порошках D был предварительно измерен при помощи электронного микроскопа. Для каждого порошка определялась величина R, отнесенная к R сульфата Ba; в исследованных порошках R составляла 0,5—6,0%. Отражающая поверхность проб подготовлялась по одинаковой для всех измерений методике. Для всех порошков с $D \leqslant 1$ μ получены зависимости типа $R = KD^n$, где K — константа в-ва, а n убывает с ростом D от 0,82 при D $10^{-3}-10^{-2}$ μ до 0,23 при D 10—100 μ. Данный способ позволяет определять средние размеры частиц в агрегатах или таблетках; он может применяться не только при обычных измерениях, но и при исследованиях структуры очень тонких порошков. В. Дунский

71319. Ассоциация противоионов с частично нейтрализованными поликислотами в присутствии нейтральной соли. Уолл, Эйтелл (Counterion association with partially neutralized polyacids in the presence of neutral salt. Wall Frederick T., Eitel Michael J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1156—1159 (англ.)

Предыдущая работа (РЖХим, 1957, 68547) продолжена с ионами Na^+, Sr^{2+} и Zr^{2+}; полиэлектролиты нейтрализовались соответствующими гидроокисями. Показано, что увеличение ионной силы μ вызывает лишь незначительное повышение степени связывания. Этот эффект, однако, существенно зависит от валентности катиона: в случае Sr^{2+} добавление нейтр. соли приводит к бо́льшей ассоциации, чем в случае Na^+. С увеличением степени нейтр-ции β заряд полиионов возрастает, и малым анионам становится труднее с ними конкурировать. Хотя степень диссоциации ненейтрализованных карбоксилов не зависит от μ, при возрастании μ часть катионов H^+ заменяется на катионы Na^+ или Sr^+; таким образом, макромолекулы ведут себя, как микроскопич. ионообменные смолы. Ионы Zn^{2+} связываются очень слабо, вероятно, из-за гидратных оболочек, препятствующих их сближению с карбоксилатными группами. С. Френкель

71320. Потенциометрическое титрование, явления ассоциации и взаимодействие соседних групп в полиэлектролитах. Лифсон (Potentiometric titration, association phenomena, and interaction of neighboring groups in polyelectrolytes. Lifson Shneior), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 727—734 (англ.)

Единичные макромолекулы (ММ) рассматриваются как отдельная фаза, находящаяся в равновесии со своим непосредственным окружением. Большой ансамбль Гиббса рассчитывается для этой фазы с помощью модели Айзинга для взаимодействий между ближайшими соседями. Выводится соотношение между степенью ионизации ММ и средней конц-ией H^+ в смежном с ней слое р-рителя. Это соотношение приводит к ур-нию потенциометрич. титрования, эквивалентному полученному Маркусом (РЖХим, 1955, 39924). При выводе ур-ния учитывалось взаимодействие соседних групп и электростатич. потенциал ММ в целом, обусловливающий неравномерность распределения малых ионов вблизи ММ и в остальном р-ре. При увеличении ионной силы р-ра неравномерность распределения ионов сглаживается, а взаимодействие ближайших соседей (при условии, что они достаточно сильны) почти не изменяется. Рассматри-

вается проблема ассоциации малых ионов (H^+ и металлич. катионов) с ионизуемыми группами ММ и связь этой ассоциации с взаимодействием ближайших соседей. Расчеты производятся в предположении, что полиэлектролит представляет собой поликислоту, но в заключение дается обобщение результатов на случай полиамфолитов. С. Френкель

71321. **Вискозиметрическое исследование *n*-полистиролсульфоната калия.** Черный (A viscosity study of potassium-*p*-polystyrene sulfonate. Cerny Laurence C.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 1—2, 93—101 (англ.)

Исследована применимость доннановского приближения в качестве модели для полиэлектролитов. Автор следует Флори (РЖХим, 1954, 10374) при выводе ур-ния для параметра набухания α, представляя, однако, молекулу полиэлектролита в виде сферы с равномерным, (а не гауссовым) распределением сегментов по объему. При этом разность $\alpha^5—\alpha^3$ должна линейно зависеть от i^2/s^*, где i — заряд сегмента (в электронных единицах), а s^* — ионная сила добавленного электролита. Это предсказание проверялось путем измерений характеристич. вязкости $[\eta]$ водн. р-ров поли-*n*-винилбензолсульфоната К. Основная серия измерений была проведена для фракции с мол. весом $9{,}15 \cdot 10^5$. Во всех случаях имеет место рост $[\eta]$ с уменьшением s^*, однако значения $[\eta]$ при одинаковых s^* зависят также от природы добавленной соли. Значения α^3 определялись по отношению $[\eta]/[\eta]_\theta$, поскольку $[\eta]_\theta$, т. е. $[\eta]$ в Θ-точке, должно соответствовать «идеальной» макромолекуле. Теория была, таким образом, подтверждена для полностью ионизованных макромолекул. С. Френкель

71322. **Исследования в области физико-химии агара. 1. О методике определения характеристической вязкости агара. 2. Теория и практика фракционирования агара.** Гликман С. А., Шубцова И. Г., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 2, 172—177; № 3, 281—286 (рез. англ.)

1. Изучено влияние т-ры t, конц-ии агара (I) C и добавленных электролитов C' на уд. вязкость η р-ров I и его фракций. Температурная зависимость η выражается двумя прямыми, пересекающимися при крит. т-ре t(кр), выше которой I находится в молекулярно-дисперсном состоянии. Для определения характеристич. вязкости $[\eta]$ следует измерять η при $t < t$(кр). С уменьшением C р-ра I приведенная вязкость η/C проходит через минимум и при малых C возрастает из-за электровязкостного эффекта, что делает невозможной экстраполяцию к $C = 0$. Влияние добавляемых электролитов (хлоридов металлов) зависит от валентности катиона. В присутствии электролитов с 2- и 3-валентными катионами, напр. $CaCl_2$, кривые $(\eta/C, C)$ и $(\eta/C, C')$ проходят через минимум из-за перезарядки молекул I при адсорбции Ca^{2+} на анионных группах. Для подавления ионизации и сжатия ионной атмосферы молекул I необходимо добавлять к р-рам I 1,1-валентный электролит, напр. KCl. Присутствие 0,05—0,25 н. KCl достаточно для стабилизации значений вязкости. В этом случае получается линейная зависимость $(\eta/C, C)$ и экстраполяция к $C = 0$ дает истинное значение $[\eta]_\infty$ соответствующее «объемистости» недиссоциированных незаряженных, беспорядочно изогнутых микроброуновским движением звеньев молекул I. И. Слоним

2. На примере двух образцов агара показано, что последовательным экстрагированием при возрастающих (25—90°) т-рах осуществимо разделение агара на ряд фракций, отличающихся по характеристич. вязкости, по содержанию сульфоэфирных групп и по величине отношения $Ca : SO_4$ в золе, но мало отличающихся по гидрофильности. Предложено термодинамич. объяснение на основе ур-ния Бренстеда, модифицированного Мейером, результатов фракционирования путем изменения т-ры при постоянном составе р-рителя и путем изменения состава р-рителя при постоянной т-ре. Резюме авторов

71323. **Защитное действие желатины и пептона на тартровисмутат натрия — калия.** Пучковский Б. С., Верховых И. И., Скрипка А. И., Укр хим. ж., 1954, 20, № 5, 523—526

71324. **Равновесие фаз в коллоидных системах. 1. Разделение гомогенного раствора на две фазы и процесс гелеобразования.** Папков С. П. Коллоидн. ж., 1957, 19, № 3, 333—342 (рез. англ.)

Исходя из принципа независимости 2 видов равновесия — кристаллич. и аморфного, автор рассматривает механизм распада 2-компонентной гомог. системы на 2 аморфные фазы и образование гелей. Гель определен как система с незавершенным расслоением, состоящая из 2 равновесных аморфных фаз, одна из которых, приближающаяся по своим свойствам к твердому телу, образует непрерывный остов, включающий изолированные участки другой (низковязкой) фазы. Рассмотрены особенности образования гелей, и гелеобразных осадков для низкомолекулярных (преимущественно неорганич.) в-в и для высокополимеров. Резюме автора

71325. **К вопросу о равновесном состоянии студней высокополимеров. (По поводу замечаний А. Н. Николаева, Р. Э. Нейман и О. В. Нейман).** Липатов С. М., Меерсон С. И., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 3, 390—393

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1957, 50953. Н. Ф.

71326. **Флокуляция при оседании. Часть 2. Вынужденное оседание в пределах пар частиц.** Андерсон (Flocculation at sedimentation. Part 2. Forced sedimentation within particle pairs. Andersson Olle), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 5, 153—157 (англ.; рез. шведск., нем.)

Взаимное влияние пары сферич. частиц, оседающих в жидкости при малых числах Re, на скорость седиментации исследовалось на основе теории взаимодействия, изложенной ранее (часть I, РЖХим, 1957, 7740), и тем же эксперим. методом. Практически, если разница размеров шариков достаточно велика, взаимодействие проявляется только по отношению к более легкому шарику, скорость оседания которого возрастает за счет импульса, сообщаемого ему тяжелым шариком. В условиях опыта (см. ссылку выше) при нулевом горизонтальном смещении тяжелый шарик как бы толкает более легкий перед собой. Это взаимодействие остается ощутимым и при значительных вертикальных и горизонтальных смещениях шариков. В суспензиях скорость оседания малых частиц за счет рассматриваемого взаимодействия может в несколько раз превысить их нормальную стоксову скорость. С. Френкель

71327. **Кинетика ультразвукового эмульгирования.** Раджагопал (On the rate of ultrasonic emulsification. Rajagopal E. S.), Current Sci., 1957, 26, № 5, 142—143 (англ.)

Обработка результатов опытов Бонди и Зеллнера (Bondy C., Söllner K., Trans. Faraday Soc., 1936, 32, 556) по ультразвуковому эмульгированию системы вода — толуол — олеат Na с целью выяснения вопроса о порядке кинетики процесса (1-ом или 2-ом по отношению к конц-ии дисперсной фазы) показала, что недостаточная точность эксперим. данных не позволяет однозначно решить этот вопрос. Н. Фукс

71328. **Теория взаимодействия испаряющихся или растущих капель на больших расстояниях.** Духин

ХИМ

С. С., Дерягин Б. В., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 3, 407—410

Рассмотрена система ур-ний и граничных условий, определяющих процессы движения, диффузии и теплопередачи при взаимодействии двух испаряющихся капель при условиях малой парц. плотности пара, относительно большого расстояния между каплями и квазистационарности процессов (РЖХим, 1956, 74609). Из анализа решения следует, что возможно существенное влияние диффузионных сил на осаждение и коагуляцию. При выделении тепла поверхность отталкивает капли, а при поглощении — притягивает их. При обтекании поверхности турбулентным потоком диффузионная сила локализована в тонком пограничном слое и при перепаде т-р в несколько градусов и микронном размере капель может в сотни раз превосходить силу тяжести. Таким образом, силы дальнодействия между аэрозольными частицами при их испарении и конденсации представляют значительный практич. интерес. В. Дунский

71329. О статье В. А. Федосеева и А. И. Полянского «Опыт применения крутильных весов к измерению малых сил при взаимодействии капель». Мучник В. М., Метеорол. и гидрология, 1957, № 5, 65

Критика работы (РЖХим, 1956, 15801).

См. также: Горение суспензий 71170. Дисперсии бората Cu 71338. Нефтяные эмульсии 72542. Аэрозоли 71949, 72026. Агрегативная устойчивость золей 72441

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

71330. Новые химические элементы. Шрамко (Nové chemické prvky. Šramko Tibor), Naša veda, 1957, **4**, № 3, 123—127 (словацк.)

71331. Изучение строения перйодата меди. Нясянен, Уггла, Хирвонен (Studies on the structure of a copper periodate. Näsänen R., Uggla R., Hirvonen Y.), Suomen kem., 1957, **30**, № 3, B31—B33 (англ.)

При сливании разб. р-ров перхлората Cu и перйодата Na образуется зеленый осадок состава $Cu_2(OH)(H_2JO_6) \cdot xH_2O$ (I) (РЖХим, 1955, 34250). Методами термогравиметрич. и хим. анализов изучено изменение I при высушивании и нагревании. При высушивании I при комнатной т-ре образуются микроскопич. гексагон. пластинки состава $Cu_2(OH)(H_2JO_6) \cdot H_2O$ (II). При нагревании II до 160° необратимо отщепляется 1 молекула H_2O и образуется желтовато-зеленое соединение состава $Cu_2(OH)(H_2JO_6)$ (III); форма кристаллов при этом сохраняется. При 300° образуется мелкий коричневый порошок состава $Cu_4J_4O_{11}$ (IV), постепенно разлагающийся на O_2, J_2 и CuO. ИК-спектры II и III имеют широкую полосу при 3000 *см*$^{-1}$, соответствующую вал. кол. O—H, что подтверждает строение этих соединений, как основных солей. Полоса поглощения при 700 *см*$^{-1}$ в ИК-спектрах II, III и IV отнесена к вал. кол. J—O. Порошкограммы II и III отвечают гексагон. ячейке с параметрами: для II *a* 6,0, *c* 18,8 A, для III *a* 5,8, *c* 15,8 A, ф. гр. C^1_{6h}. Ориентировочно определены координаты атомов в ячейке. И. Слоним

71332. Исследование условий кристаллизации и очистки алюмоцезиевых квасцов. Пазухин В. А., Менковский М. А., Мотина А. Г., Сб. научн. работ. Моск. горн. ин-т, 1957, вып. 1, 77—84

Исследована скорость кристаллизации Cs-квасцов при комнатной т-ре. Равновесное состояние при кристаллизации Al-Cs-квасцов из р-ра устанавливается через 17 час. За 2 часа после охлаждения р-ров до 20° из них выпадает 98,6% квасцов от возможного при равновесных условиях, что составляет 93,3% от исходного содержания. Трех-четырехкратная перекристаллизация дает Cs-квасцы, спектроскопически чистые от примеси ионов лития и натрия и достаточно чистые для получения из них Cs-солей требуемой чистоты от примесей ионов калия и рубидия.

Из резюме авторов

71333. Фторангидрид надсерной кислоты. Дадли, Кейди (Peroxydisulfuryl difluoride. Dudley F. B., Cady G. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 513—514 (англ.)

В результате взаимодействия разб. азотом SO_3 и F_2 над AgF_2 при 100—170° образуется $S_2O_6F_2$ (I), при 190° — смесь I и SO_3F_2 (II) (РЖХим, 1956, 71382) и при 220—280° — только II. Избыток SO_3 способствует образованию I; смесь SO_3 и II не реагирует при комнатной т-ре, но после нагревания до 300° в течение 1 мин. и охлаждения образуется I. Т. пл. I —55,4. Давление насыщ. пара жидкого I $\lg P$ (*мм*) = 5,49916——129,25/T — 259210/T^2, т. кип. 67,1°, ΔH испарения 7620 *кал/моль*, константа Трутона 22,4. Мол. вес пара I 199,5; плотность жидкого I при 35,5—45,9° d = 2,3959——0,002434 T, объемный коэф. расширения при 10° 0,00152. В ИК-спектре I в области 2—15 μ наблюдены частоты (в *см*$^{-1}$): вал. кол. S — O 1495 и 1246, вал. симм. кол. S—F 848, не идентифицирована 755. Спектр ядерного магнитного резонанса I подтверждает наличие связей S—F для обоих атомов F. В холодной воде I гидролизуется по ур-нию $I + H_2O \rightarrow 2SO_3F^- + 2H^+ + 0,5O_2$; с холодным нейтр. р-ром KJ протекает р-ция $I + H_2O + 2J^- \rightarrow SO_3F^- + F^- + SO_4^{2-} + 2H^+ + J_2$. Для I предложено строение $O_2(F)S—O—O—S(F)O_2$. И. Рысс

71334. Об окислительной способности синей перекиси хрома в связи с ее вероятным составом. Рай (On the oxidising power of blue chromium peroxide in relation to its probable composition. Rai Ram Chandra), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 1, 59—62 (англ.)

Йодометрическим методом определена окислительная способность эфирного р-ра синей перекиси хрома (I) и продуктов ее разложения. Автор считает, что состав I может колебаться, лишь в пределе доходя до CrO_5; состав обычных препаратов близок к $CrO_{3,75}$ или Cr_8O_{30}. В р-ре существует равновесие $Cr_8O_{30} \rightleftarrows Cr_2(Cr_2O_{10})_3 \rightleftarrows Cr_2[(CrO_5)_2]_3$. При йодометрич. титровании в нейтр. среде I разлагается по ур-нию $Cr_8O_{30} \rightarrow Cr_8O_{24} + 6\,O$ и р-р желтеет; после подкисления разложение заканчивается: $Cr_8O_{24} \rightarrow 4Cr_2O_3 + 12\,O$. Как было показано ранее (РЖХим, 1954, 26907), при стоянии эфирного р-ра I образуется $Cr_2(Cr_2O_7)_3$. По-видимому, самопроизвольное разложение I идет по стадиям $Cr_2(Cr_2O_{10})_3 \rightarrow Cr_2(Cr_2O_8)_3 \rightarrow Cr_2(Cr_2O_7)_3$. И. Слоним

71335. Два новых фторида молибдена. Пикок (Two new fluorides of molybdenum. Peacock R. D.), Proc. Chem. Soc., 1957, Febr., 59 (англ.)

$Mo(CO)_6$ (I) не реагирует с разб. инертным газом F_2 при комнатной т-ре, но повышение или понижение т-ры вызывает р-ции. Выше 50° I загорается в F_2, образуя MoF_6, COF_2 и MoO_2. При —75° из I и F_2 образуется оливково-зеленое твердое в-во (II) и CO и лишь очень малые кол-ва MoF_6 и CO; иногда при этой

р-ции происходят взрывы. II не взрывчато; при нагревании II до 170° в вакууме перегоняется желтый MoF_5 (т. пл. 64°), а остаток представляет собой светло-зеленый MoF_4. Оба соединения энергично гидролизуются водой, образуя окрашенные р-ры. II имеет состав, соответствующий ф-ле Mo_2F_9, но, судя по рентгеновским данным, при комнатной т-ре является не индивидуальным в-вом, а смесью. И. Рысс

71336. Получение чистого U_3O_8 из сырого диураната натрия путем образования промежуточного комплекса. Кришнапрасад, Дадапе (Preparation of pure U_3O_8 from crude sodium diuranate by intermediate complex formation. Krishnaprasad N. S., Dadape V. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A45, № 1, 20—23 (англ.)

Для отделения U от примесей Th, редкоземельных элементов (РЗЭ) и Fe к азотнокислому р-ру диураната Na добавляют небольшой избыток KF или NH_4F; при этом осаждаются фториды Th и РЗЭ, а в р-ре остаются U в виде растворимого комплекса типа $M_3UO_2F_5$ и Fe. В р-рах, содержащих 0,45 *г/л* U_3O_8, при отношении $U_3O_8 : ThO_2$ + окислы РЗЭ = 0,1 до добавления фторида pH должно быть $\leqslant 3$. После удаления Th и РЗЭ очистка U от Fe производится обработкой р-ра перекисью водорода. Образуется нерастворимое перекисное комплексное соединение типа $M_4U_4O_{15}F_6 \cdot xH_2O$, от которого железо отмывается большим кол-вом воды. В р-рах, содержащих 0,45 *г/л* U_3O_8, при отношении $U_3O_8 : Fe_2O_3 = 1$ наиболее полное отделение U от Fe происходит при pH 6—6,5. В результате из сырого диураната Na, содержащего 0,4% ThO_2, 1,7% окислов РЗЭ; 0,6% Fe_2O_3; 0,62% SiO_2 и 78,2% U_3O_8, получается препарат, содержащий 99,9% U_3O_8; 0,090% Fe_2O_3, 0,018% SiO_2 и 0,05% окислов РЗЭ + ThO_2. А. Гинзбург

71337. Поиски в области синтеза супероксидов щелочноземельных металлов. II. Образование $Sr(O_2)_2$ из $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$. Вольнов И. И., Латышева Е. И. III. Образование $Ca(O_2)_2$ из $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$. Вольнов И. И., Чамова В. Н., Латышева Е. И., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 2, 259—262, 263—267

II. При обработке $SrO_2 \cdot 8H_2O$ 94%-ной H_2O_2 при 0° образуется $SrO_2 \cdot 2H_2O_2$ (I). На термограмме I обнаружены эффекты при т-рах ~80, ~90 и ~ 400°, соответствующие разложению кристаллизационной H_2O_2 и H_2O_2 в виде маточного р-ра, а также дегидратации и распаду SrO_2 на SrO и $^1/_2O_2$. Вакуум-сушкой I при 50° и остаточном давл. 10 *мм* рт. ст. получены препараты перекиси Sr, содержащие примесь $Sr(O_2)_2$ (II) до 17,5 вес.%. Препараты реагируют при комнатной т-ре с водой с выделением O_2. По мнению авторов, механизм образования II из I аналогичен предложенному ранее для образования KO_2 из $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ (Казарновский И. А., Нейдинг А. Б., Докл. АН СССР, 1952, 86, № 4, 717): $I = {}^1/_2 II + {}^1/_2 Sr(OH)_2 + OH + H_2O_2$ (1); $OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$; ${}^1/_2 Sr(OH)_2 + HO_2 = {}^1/_2 II + H_2O$. Из-за малой устойчивости радикалов OH и HO_2 преимущественно идет р-ция (1), и получение препаратов с большим содержанием II затруднительно.

III. Действием 90%-ной H_2O_2 на $CaO_2 \cdot 8H_2O$ при —15° получены препараты, близкие по составу к $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ (III), но с небольшим избытком H_2O_2 в виде маточного р-ра. При вакуум-сушке III при 50°, т. е. при т-ре, близкой к т-ре разложения кристаллизационной H_2O_2, и давл. 10 *мм* рт. ст. образуются препараты перекиси Ca, содержащие до 16—18% $Ca(O_2)_2$ (IV). На их термограммах имеется значительный экзотермич. эффект распада IV при 290° и эндотермич. эффект распада CaO_2 при 392°. При хранении содержания IV в препаратах уменьшается. Препараты IV реагируют при комнатной т-ре с водой с бурным выделением O_2. Авторы считают, что механизм образования IV из III тот же, что и II из I. Часть I см. РЖХим, 1957, 26440. И. Слоним

71338. Синтез тонкодисперсных боратов меди и определение их состава по методу индифферентного компонента. II. Бойко В. Ф., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 2, 422—425

Исследована система $CuO - B_2O_3 - H_2O - CaCl_2$. Установлено образование соединения состава $3CuO \cdot 2B_2O_3 \cdot 3H_2O$. Процесс старения препарата сопровождается глубокими изменениями: за 2 года уменьшается величина практически предельной адсорбции индифферентного компонента, степень гидратации и соотношение между компонентами CuO и B_2O_3. При этом борат состава $3CuO \cdot 2B_2O_3 \cdot 3H_2O$ превращается в новое соединение состава $2CuO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$. Пред. часть см. РЖХим, 1955, 7166. Резюме автора

71339. Состояние боратов типа двойных солей в водном растворе. Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 2, 439—443

Разнообразные бораты с двумя различными катионами, один из которых является ионом щелочного, а другой — щел.-зем. металла, являются соединениями типа двойных солей. В водн. р-ре эти бораты разлагаются на монобораты с выделением свободной борной к-ты, которая препятствует дальнейшему гидролизу моноборатов щел.-зем. металлов.

Резюме авторов

71340. Арсенаты аммония. Исследование системы $(NH_4)_2O - As_2O_5 - H_2O$ при 20°. Дюк-Може, Герен (Sur les arséniates d'ammonium. Etude du système $(NH_4)_2O - As_2O_5 - H_2O$ à 20°. Duc-Maugé Cyrille, Guérin Henri), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 8, 1045—1046 (франц.)

В системе $(NH_4)_2O - As_2O_5 - H_2O$ при 20° обнаружены следующие донные фазы (в скобках области конц-ий в р-рах, при которых они устойчивы; C_1 и C_2 соответственно обозначают конц-ии As_2O_5 и $(NH_4)_2O$ в %): $As_2O_5 \cdot 4H_2O$ (C_1 70—72,5, C_2 0—1,45), $(NH_4)_2O \cdot 3As_2O_5 \cdot 4H_2O$ (C_1 72,5—70, C_2 1,45—2,7), $NH_4H_5As_2O_8$ (C_1 70—61,1, C_2 4,7—2,7), устойчивый в широкой области конц-ий $NH_4H_2AsO_4$ (I) (C_1 61,1, 20,8 и 41,1; C_2 4,7, 4,65 и 15), $(NH_4)_2HAsO_4$ (II) (C_1 41,1—32, C_2 14,9), существующий в широкой области конц-ий $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 3H_2O$ (III), минимум растворимости которого лежит при $(NH_4)_2O : As_2O_5$ несколько > 3. Растворимость I, II и III в воде равна 40, 100 и 34 *г* на 100 *г* воды. За исключением области сильнокислых р-ров диаграмма изученной системы совпадает с диаграммой для фосфатов NH_4 (Муромцев Б. А., Назарова Л. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1938, № 1, 177—184). И. Рысс

71341. Новые исследования эффекта *транс*-влияния. Черняев И. И., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 3, 475—490

Обзорный доклад на VII Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений в октябре 1956 г. Критически сопоставлены различные объяснения эффекта *транс*-влияния (ТВ). Обсуждены эксперим. данные многих исследований последних лет, установивших малое ТВ группы NO_2 в комплексах Pt (4+), в противоположность большому ТВ NO_2 в комплексах Pt (2+). Автор приходит к выводу, что поведение NO_2 в нитросоединениях Pt (4+) является исключительным, так как, по-видимому, ТВ NO_2 значительно не только в комплексах Pt (2+), но и в комплексах Rh, Ir, Co (3+) и Ni (2+). Отмечается, что явление изменения порядка величин ТВ аддендов в зависимости от природы центрального атома имеет место не только для NO_2, но и для других заместителей (галогенов). Л. Волштейн

71342. Термодинамика образования комплексного дитиосульфатоаргентаат-иона. Шато, Эрве, Пу-

ХИМ

радье (Thermodynamics of the formation of the silver dithiosulfate complex ion. Chateau Henri, Hervier Bernadette, Pouradier Jacques), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 2, 250—251 (англ.)

Потенциометрически определенная между 25 и 70° константа равновесия р-ции $Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ зависит от т-ры соответственно ур-нию $\lg K = 0{,}510 - 4166/T$; отсюда для 25° $\Delta H^\circ = -19{,}05 \pm 0{,}5$ *ккал/моль*, $\Delta F^\circ = -18{,}35 \pm 0{,}5$ *ккал/моль* и $\Delta S^\circ = -2{,}3 \pm 2$ энтр. ед. Значение ΔH° хорошо сходится с термохимически определенной, ΔS° резко отличается от определенной ранее (РЖХим, 1955, 16165); новое значение ΔS° соответствует обычному для неорганич. комплексов положительному значению «единичной энтропии» (РЖХим, 1956, 71410), равному 13,7, что исключает необходимость гипотезы о необычном пространственном строении комплекса. И. Рысс

71343. Сравнительное исследование систем гистамин — нитрат серебра и гистамин — двойной нитрат серебра и таллия. Хатем (Étude comparative des systèmes histamine — nitrate d'argent et histamine — nitrate double d'argent et de thallium. Hatem Simone), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 10, 1364—1367 (франц.)

Ранее автором были получены комплексы гистамина (I) с $AgNO_3$ (РЖХим, 1956, 35608, 74601) и с $TlNO_3$. Методом непрерывных изменений показано, что I присоединяется к $AgNO_3 \cdot TlNO_3$, образуя комплекс $AgNO_3 \cdot TlNO_3 \cdot 2C_5H_9N_3$ (II). Выделены игольчатые двупреломляющие кристаллы II, отчетливо отличающиеся от кристаллов исходных компонентов и кристаллов $[Ag(C_5H_9N_3)_2]NO_3$ (III). Отмечается сходство II и III и некоторые отличия. Оба образуют гели, но р-р II приобретает консистенцию геля при меньшей конц-ии (~0,01 *M*), чем р-р III. В отличие от других комплексов Ag с I II не темнеет на свету. Автор считает, что II имеет строение $[Ag \cdot Tl(C_5H_9N_3)_2](NO_3)_2$ и что находящийся в центре ион Ag^+ защищен от действия света. Л. Волштейн

71344. Комплексные соединения триоксиглутаровой кислоты с некоторыми металлами. II. Комплексные соединения триоксиглутаровой кислоты с двухвалентной медью. Фиалков Я. А., Григорьева В. В., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 2, 287—297

Изучена р-ция комплексообразования в системе $Cu^{2+} - C_5H_8O_7$ методом физ.-хим. анализа, препаративным и физ.-хим. методами исследования. Состав образующихся соединений зависит от pH. На основании данных физ.-хим. анализа, изучения переноса ионов при электролизе и определения кол-ва грамм-ионов водорода, выделяющихся при взаимодействии компонентов, предложена ф-ла комплексного соединения, которое образуется в р-ре при pH 5, $Na[Cu_2C_5H_3O_7]$. Выделены и изучены две комплексные соли триоксиглутаровой к-ты (I): $Na_2[CuC_5H_4O_7]$ и $Na[CuC_5H_5O_7]$. Определена константа равновесия ($5{,}5 \cdot 10^8$) р-ции $CuC_5H_4O_7^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows C_5H_6O_7^{2-} + Cu^{2+}$. В кислых р-рах процесс комплексообразования идет в основном за счет замещения металлом водородов карбоксильных групп; в слабокислых и нейтр. р-рах ионы металла замещают водородные атомы как карбоксильных, так и гидроксильных групп; в щел. средах возможно замещение металлом только водородных атомов гидроксильных групп. Колич. характеристики (константы равновесия) аналогичных комплексных соединений винной к-ты и I с медью дают основание считать, что I образует более прочное комплексное соединение. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 37392.

Резюме авторов

71345. Образование внутрикомплексных соединений катионов с полиэлектролитами. Зьюби (Chelate formation between cations and polyelectrolytes. Zubay Geoffrey), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 377—378 (англ.)

Автор считает неверными предпосылки, приведшие к выводу предложенного ранее (РЖХим, 1955, 42794) ур-ния для расчета константы B_2 комплексообразования Cu^{2+} с полиакриловой к-той (I) и предлагает следующее ур-ние: $B_2 = [CuA_2][H^+]^2 / [Cu^{2+}] \cdot [HA]$, где A — адденд. Для 0,01 н. р-ра I в отсутствие электролитов $B_2 = 420 \cdot 10^{-7}$; в присутствии $NaNO_3$ B_2 растет; прибавление KCl уменьшает величину B_2. Для глутаровой к-ты, которая является мономерным аналогом I, B_2 в водн. 0,01 н. р-ре равна $0{,}174 \cdot 10^{-7}$. Столь большое различие между значениями B_2 для I и глутаровой к-ты свидетельствует, по мнению автора, о влиянии электростатич. взаимодействия между многозарядными противоионами и полиэлектролитами. И. Слоним

71346. Полярографическое исследование состава и устойчивости комплексных ионов при малой концентрации комплексообразующего вещества. Галогенидные и роданидные комплексные соединения кадмия. Турьян Я. И., Серова Г. Ф., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 2, 336—342

Для определения устойчивости комплексов использован вариант описанного ранее метода (РЖХим, 1954, 41064). Предполагая, что в области малых конц-ий в р-ре преобладают только простые ионы M и комплексные ионы MX, авторы считают указанный метод наиболее точным. Если в р-ре доминируют ионы M и MX, то независимо от природы адденда (A) потенциал полуволны $E_{1/2}$ при конц-ии A, равной константе нестойкости *K* иона MX, на $(RT/nF)\ln 2$ *в* отрицательнее $E_{1/2}$ простого иона. На основании этого правила, подтвержденного для комплексных хлорида, йодида и роданида Cd^{2+}, величины *K* найдены соответственно равными $2{,}0 \cdot 10^{-2}$, $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ в р-рах с ионной силой 0,1. Эти величины хорошо согласуются со значениями, полученными другим методом (De Ford D. D., Hume D. N., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5321), и с большинством литературных данных. В то время как в р-рах KCl и KSCN образуются только комплексы типа MX, при конц-ии KJ > 0,03 *M* образуются CdJ_2 и CdJ_3^- с величинами *K*, равными соответственно $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ и $2{,}2 \cdot 10^{-5}$. Авторы считают, что при учете участия в диффузии к капельному электроду нескольких видов ионов полярографич. метод дает вполне надежные сведения о составе и устойчивости комплексных ионов. Н. Полянский

71347. Комплексные соединения бороводородов с азотсодержащими органическими основаниями. II. Соединения диборана с анилином и диметиланилином. Михеева В. И., Феднева Е. М., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 3, 604—605

Р-цией диборана с анилином получены соединения состава $(C_6H_5)_2N_2H_2BH$, для которого предполагается строение $(C_6H_5NH)_2BH$, и соединение диборана с N,N-диметиланилином $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot BH_3$. Часть I см. РЖХим, 1957, 26465. По резюме авторов

71348. Комплексы четырехвалентного ванадия. V. Система четырехвалентный ванадий — оксалат — фосфорновольфрамат. Трухильо, Торрес, Брито. VI. Система перхлорат ванадила — оксалат кальция. Трухильо, Торрес, Асканио (Complejos de vanadio (IV). V. El sistema vanadio (IV) — oxalato — fosfowolframato. Trujillo R., Torres F., Brito F. VI. El sistema perclorato de vanadilo — oxalato cálcico. Trujillo R., Torres F., Ascanio J.), An. Real. soc. esp. fis. y quím., 1956, **B52**, № 11, 667—668; 669—670 (исп.; рез. нем.)

V. Определена константа равновесия р-ции $VOPhW + 2C_2O_4^{2-} \rightleftarrows [VO(C_2O_4)_2]^{2-} + PhW$, где PhW —

фосфорновольфрамат-ион. Полученное значение ($pK = 4,27$) очень близко к значению pK (4,25), полученному из отношения найденных ранее (РЖХим, 1957, 4107) констант устойчивости комплексов V (4+) с оксалат- и фосфорновольфрамат-ионами.

VI. Определена константа устойчивости комплекса $[VO(C_2O_4)_2]^{2-}$, образующегося в р-ре $VO(ClO_4)_2$, в присутствии $Ca(C_2O_4)$. Полученное значение pK (9,76) хорошо согласуется со значениями, найденными другими методами. Часть IV см. РЖХим, 1957, 63278.

Резюме авторов

71349. Изучение комплексов синей надхромовой кислоты с пиридином и пиперидином. Р а й (A study of complexes of blue peroxychromic acid with pyridine and piperidine. R a i R a m C h a n d r a), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 1, 68—70 (англ.)

При прибавлении пиридина (I) или пиперидина (II) к эфирному р-ру синей надхромовой к-ты (III) образуются не растворимые в органич. р-рителях комплексы. Они растворяются лишь в р-рах NaOH, через сутки из р-ра выпадает осадок гидроокиси Cr. Хим. анализы и йодометрич. определение окислительной способности комплексов и продуктов разложения дают для соединения III с I эмпирич. ф-лу $R_2Cr_2O_5$, вероятная мол. ф-ла $R_2Cr(CrO_5)$, $R_4Cr_2(Cr_2O_{10})$ или $R_4Cr_2(CrO_5)_2$. Комплекс III с II содержит больше основания, его эмпирич. ф-ла $R_3Cr_2O_5$ и молекулярная $R_3Cr(CrO_5)$, $R_6Cr_2(Cr_2O_{10})$ или $R_6Cr_2(CrO_5)_2$. И. Слоним

71350. Исследование комплексов металлов с оксикислотами. П я т н и ц к и й И. В. (Дослідження комплексів металів з оксикислотами. П'я т н и ц ь к и й І. В.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, 13, № 13, 283—315 (укр.)

Дан обзор основных методов исследования состава, строения и устойчивости комплексов с оксикислотами. Изложены результаты изучения молочнокислого (I) и лимоннокислого (II) комплексов Fe (3+). Ф-ла I в кислом р-ре $CH_3CHOCOOFe^+$; $K_{FeM^+} = [Fe^{3+}][H_2M]/[FeM^+] \times [H^+]^2 = 15,4$; при увеличении pH I переходит в анионную форму $(CH_3CHOCOO)_2Fe^-$. Комплекс II при pH$\sim$2 имеет ф-лу $C_3H_4OH(COO)_3Fe$; $K_{FeHЛ} = [Fe^{3+}][H_4Л]/[FeHЛ][H^+]^3 = 21,5$. При увеличении pH образуется $C_3H_4O(COO)_3Fe^-$; $K_{FeЛ^-} = [Fe^{3+}][HЛ^-]/[FeЛ^-][H^+] = 2,5 \cdot 10^{-8}$. А. Н.

71351. Превращение нитритов кобальтиамминов при нагревании в твердом состоянии. II. Превращение солей диэтилендиаминдиамминкобальта и нитродиэтилендиаминаммонкобальта. А б л о в А. В., П о п а Э. В., М а л ь к о в а Т. А., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 12, 2716—2725

Изучено превращение при нагревании в твердом состоянии *цис*-(I) и *транс*-(II) изомеров нитритов кобальтиамминов состава $[CoEn_2(NH_3)_2](NO_2)_3$. При на-

$[\ldots NH_3 \ldots NH_3](NO_2)_3$ II $\xrightarrow{-NH_3}$ $[\ldots NO_2 \ldots NH_3](NO_2)_2$ IV $\xrightarrow{-NH_3}$ $[\ldots NO_2 \ldots](NO_2)_2$ V →

→ $[\ldots NO_2 \ldots](NO_2)_2$ VI → $[\ldots NO_2 \ldots NO_2]NO_2$ III

гревании I и II при 105—110° из внутренней сферы комплексов выделялись 2 молекулы NH_3 и замещались на группы NO_2 из внешней сферы. Продуктом р-ции в обоих случаях являлся *цис*-$[CoEn_2(NO_2)_2]NO_2$ (III). Объяснение механизма р-ции дано на основе закономерности *транс*-влияния И. И. Черняева (пред. сообщение, РЖХим, 1956, 6613). Превращение II объясняется ступенчатой потерей двух молекул NH_3. После выделения 1-й молекулы NH_3 освободившееся место занимает ион NO_2^- из кристаллич. решетки и промежуточно образуется *транс*-$[CoEn_2NH_3(NO_2)](NO_2)_2$ (IV). При дальнейшем нагревании ядро этого комплекса теряет еще одну молекулу NH_3 и переходит в V. Координационное место в *транс*-положении к NO_2-группе оказывается настолько выгодным, что его сейчас же захватывает NH_2-группа En. Вследствие этого происходит изменение пространственной конфигурации в VI, а освободившееся новое место занимает второй ион NO_2^- из кристаллич. решетки. В пользу такого механизма говорит то, что специально полученный IV при нагревании также дает III. *Цис*-форма IV при нагревании также переходит в III, но на 15—20° выше, чем *транс*-изомер. Это объясняется тем, что в IV имеется NH_3 в *транс*-положении к NO_2-группе, который должен быть связан слабее, чем NH_3 в *цис*-положении к NO_2-группе. Описаны способы получения *цис*- и *транс*-изомеров IV. А. Аблов

71352. Действие солей на изомеры триглицинокобальта. О г о л е в а В. П., Тр. Дагестанского с.-х. ин-та, 1956, 9, 146—151

Рассматривается действие водн. р-ров NH_4SCN, $NaNO_2$ и Na_2SO_4 на исследованные ранее (РЖХим, 1956, 15836) изомеры триглицинокобальта (I). Растворимость I увеличивается в присутствии солей. С увеличением конц-ии Na_2SO_4 растворимость обоих изомеров I растет и проходит через максимум. Значительный избыток $NaNO_2$ приводит к разложению обоих изомеров I. Не наблюдалось внедрения групп SCN^- и NO_2^- во внутреннюю сферу изомеров I.

Л. Волштейн

71353. Спектрофотометрическое изучение пиридинатов солей никеля в водном растворе. А б л о в А. В., Н а з а р о в а Л. В., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 1, 53—59

Из характера изменения кривой светопоглощения р-ра $Ni(NO_3)_2$ при добавлении различных кол-в пиридина (Py) сделан вывод, что в р-ре образуется несколько соединений и что процесс комплексообразования происходит ступенчато. Изучение системы методами непрерывных изменений и соответствующих р-ров Бьеррума показало, что высшим соединением в системе является $NiPy_4^{2+}$. Из кривой образования системы определены значения последовательных констант нестойкости: $K_1 = 0,012$, $K_2 = 0,14$, $K_3 = 0,25$, $K_4 = 0,76$. При отсутствии избытка Py по отношению к $Ni(NO_3)_2$ и небольшой абс. конц-ии Py преобладающей р-цией является образование монопиридинового соединения. В этих условиях определен мол. коэф. поглощения $NiPy^{2+}$ и рассчитана константа нестойкости. Значение $K_1 = 0,0086$ находится в хорошем согласии с предыдущим определением. А. Аблов

71354. К вопросу о комплексных соединениях никеля с диметилглиоксимом, образуемых в присутствии окислителя в щелочной среде. Т о л м а ч е в В. Н., В о л к о в а А. М., Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1956, 76, 65—72

Установлено, что при взаимодействии ионов Ni^{2+} с диметилглиоксимом (H_2Dm) в присутствии окислителей соотношение стехиометрич. коэф., стоящих в ур-нии р-ции комплексообразования, равно 1 : 2 в аммиачной среде и 1 : 3 в среде NaOH. Получены кривые поглощения комплексных соединений, образующихся в различных средах, и определены их коэф. погашения. Рассчитана константа равновесия $(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-21}$ суммарного процесса (в среде NaOH) $Ni^{3+} + 3H_2Dm \rightleftarrows Ni(HDm)_3 + 3H^+$. Комплексное соединение, образующееся в среде NaOH при взаимодействии

XUM

3-валентного никеля с H_2Dm, по-видимому, аналогично соответствующему соединению Ni (2+). Анионный характер этого комплекса проще всего объяснить диссоциацией по 2-й ступени молекул H_2Dm, координируемых ионами Ni^{3+}. Резюме авторов

71355. Изучение комплексных оксалатов кобальта при помощи анионного обмена. Фомин В. В., Синьковский В. В., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 10, 2316—2326

Применив к анионному обмену закон действия масс, авторы разработали метод расчета констант устойчивости комплексных ионов, находящихся в р-ре, при равновесии между р-ром и анионитом. Этим методом исследованы комплексные оксалаты Co. Применен анионит «Н-О», насыщ. ионами $C_2O_4^{2-}$ (емк. 2,11 *мг-экв/г*). Использовался азотнокислый р-р Co, меченного Co^{60}. Найдено, что при конц-ии $(NH_4)_2C_2O_4$ $1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-1}M$ и индикаторных кол-вах Co в р-ре существуют ионы Co^{2+}, $CoC_2O_4^0$, $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ и $Co(C_2O_4)_3^{4-}$. Из эксперим. данных с использованием значения константы устойчивости $[CoC_2O_4]$ $(3{,}1 \cdot 10^4)$ рассчитаны константы устойчивости ионов $Co(C_2O_4)_2^{2-}$ и $Co(C_2O_4)_3^{4-}$, равные соответственно $4{,}6 \cdot 10^6$ и $1{,}35 \cdot 10^8$ А. Аблов.

71356. Состав и константы диссоциации комплексов никеля, кобальта, железа и марганца с солями тритиоугольной кислоты. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Latv. PSR zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 3, 123—132 (рез. лат.)

Определен состав комплексных соединений Ni, Co, Fe и Mn с тритиокарбонатами K, Na и Ba. Во всех случаях комплексные ионы имеют состав $[M(CS_3)_2]^{2-}$, где M — 2-валентные Ni. Co, Mn и Fe. Определены константы диссоциации $[Ni(CS_3)_2]^{2-}$ $(0{,}1 \cdot 10^{-8})$, $[Co(CS_3)_2]^{2-}$ $(0{,}8 \cdot 10^{-8})$ и $[Fe(CS_3)_2]^{2-}$ $(0{,}5 \cdot 10^{-9})$. Константа диссоциации комплекса Mn не определена из-за быстрой окисляемости его кислородом воздуха. Резюме авторов

71357. Зеркальная изомерия комплексных соединений четырехвалентной платины. I. Исследование оптической деятельности триамина $EnNH_3NO_2NO_2BrPtCl$. Черняев И. И., Адрианова О. Н., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 2, 298—306

Триамин $[EnNH_3NO_2NO_2BrPt]Cl$ (I) разделен на оптич. антиподы посредством обеих зеркально-изомерных форм камфорсульфоновой к-ты (II). К р-рам амидодиамина $[EnNH_2NO_2NO_2BrPt]$ (III) добавляли *d*-II или *l*-II. Катионы *d*- и *l*-$[EnNH_3NO_2NO_2BrPt]^+$ (IV) оказались способными превращаться друг в друга, причем равновесие *d*-IV ⇄ *l*-IV сдвигалось в сторону антипода, образующего менее растворимую комбинацию: добавлением *d*-II выделена соль (*d*-IV) (*d*-II), а добавлением *l*-II выделена соль (*l*-IV) (*l*-II). В обоих случаях выход составлял ~70% по отношению к исходному рацемату. Действием конц. HCl на (*d*-IV)(*d*-II) и (*l*-IV)(*l*-II) получены соответственно *d*-I и *l*-I. Для измерения вращения антиподов III к р-рам *d*-I или *l*-I прибавляли удвоенное против теоретич. кол-во KOH. Определены вращательная способность и вращательная дисперсия (*d*-IV)(*d*-II), (*l*-IV)(*l*-II), *d*-I, *l*-I, *l*-III и *d*-III. Коэф. амидоинверсии для р-ций $d(l)\text{-I} \underset{KCl}{\overset{KOH}{\rightleftarrows}} l(d)\text{-III}$ найден в среднем ~ 3. Он в 2,5 раза превышает соответствующий коэф. для ранее изученного $[EnNH_3NO_2NO_2ClPt]Cl$ (V) (Черняев И. И., Литвак И. Б., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1947, № 20, 107). Вращательная способность $d(l)$-I в ~ 4 раза меньше, чем у V, содержащего Cl вместо Br во внутренней сфере. Л. Волштейн

71358. Электронодонорные и электроноакцепторные комплексы с ароматическими системами. IV. Улучшенный метод получения продуктов присоединения металлов с ароматическими системами. Слау, Уббелоде (Electron-donor and -acceptor complexes with aromatic systems. Part IV. An improved method of preparing metal addition complexes with aromatic systems. Slough W., Ubbelohde A. R.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 918—919 (англ.)

Р-ции присоединения щел. металлов к ароматич. системам в эфирном или диметоксиэтановом р-ре значительно облегчаются, если активировать металл, помещая его в стальную сетку, соединенную с источником ультразвука (УЗ). Под действием УЗ с частотой 25 *кгц* и мощностью 200 *вт* получены продукты присоединения Na к бензохинолину (I). Через 15 мин. в эфирном р-ре образуется красно-коричневый комплекс с отношением Na : I ≈ 1, через 45 мин.— темно-коричневый с Na : I ≈ 1,5. Активирование с помощью УЗ может применяться и при р-циях Вюрца и Гриньяра. Часть III см. РЖХим, 1957, 56835. И. Слоним

71359. О работе А. К. Дмитриева «Химическая неравноценность водорода в момент выделения». (Дискуссия). Кузуб В. С., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 831—833

Дискуссионная статья. См. Дмитриев А. К., Ж. общ. химии, 1948, **18**, 1267. В. Щ.

71360. Термическое разложение нитрата натрия в присутствии окиси железа. Осипов Л., Иевиньш А., Zinātniskie raksti. Latv. univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1956, 9, 23—30

Присутствие окиси Fe при нагревании $NaNO_3$ значительно увеличивает выход HNO_3 (I). Выход I зависит от кол-ва и модификации окиси или гидрата окиси Fe. Максим. выход I дает α-Fe_2O_3. Присутствие гидратной воды повышает активность окиси Fe при низких т-рах. В присутствии перегретого водяного пара выход I достигает 96,4%, а NaOH 92,3%. Примеси окисей Ca, Mg или Si понижают выход I. Резюме авторов

71361. Восстановление солей ванадия водородом в момент выделения, получаемым из соляной кислоты и магния, цинка или кадмия. Срикантан (Reduction of vanadium salts by nascent hydrogen from hydrochloric acid and metals: magnesium zinc and cadmium. Srikantan B. S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 1, 74—75 (англ.)

Желтый р-р V_2O_5 в разб. HCl под действием металлич. Cd окрашивается в синий цвет, т. е. восстанавливается до V(4+); металлич. Mg восстанавливает V(5+) до зеленого V(3+), а металлич. Zn — до бледно-лилового V(2+). Увеличение восстановительной способности водорода в момент выделения в ряду Cd < Mg < Zn связано, по мнению автора, с увеличением отношения *e*/*r*, где *e* — второй потенциал ионизации, а *r* — ионный радиус. Для Cd, Mg и Zn *e*/*r* равно соответственно 17,3; 23,0 и 24,2 *в*/Å; это отношение имеет размерность силы и его можно назвать «напряженностью поля» иона. И. Слоним

71362. Термическое разложение Cl_2O_6 в присутствии фтора. Арвия, Басуальдо, Шумахер (La descomposicion termica del hexoxido de cloro en presencia de fluor. Arvia A.J., Basualdo W. H., Schumacher H. J.), An. Asoc. quím. argent., 1956, **44**, № 3, 132—158 (исп.; рез. нем.)

См. РЖХим, 1957, 40890.

71363. Соосаждение никеля с гидроокисью алюминия в растворах сернокислого кадмия. I. Изучение условий соосаждения. Зосимович Д. П., Кладницкая К. Б. II. Рентгенографическое исследование продуктов соосаждения. Чалый В. П., Роженко С. П., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 2, 452—455; 456—459

I. Показано, что из р-ров $CdSO_4$, содержащих 100 *г/л* Cd, а также 50, 250 и 500 *мг/л* Ni в качестве

примеси, никель можно легко удалить путем соосаждения его с гидроокисью алюминия. Для этого в р-р вводят определенные кол-ва $Al_2(SO_4)_3$ и свежеосажденной $Cd(OH)_2$. Наиболее полное удаление никеля (98,4%) достигается при конц-ии никеля, 500 *мг/л*; соотношении Ni : Al = 1 : 4; 1,5-кратном кол-ве $Cd(OH)_2$; продолжительности осаждения 30 мин. и т-ре р-ра 80°.

II. Рентгенографич. исследованиями доказано, что соосаждение никеля с гидроокисью алюминия из р-ров $CdSO_4$ происходит за счет образования твердого р-ра гидроокиси никеля $Ni(OH)_2$ в гидраргиллите $\gamma = Al(OH)_3$. Продукт соосаждения белого цвета с голубовато-зеленым оттенком. Из резюме авторов

71364. **Объяснение необратимых реакций двойного обмена диспропорционированием полярностей. Бек** (Deutung einsinniger doppelter Umsetzungen als Disproportionierung der Polaritäten. Beck Gunther), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 6, 175 (нем.)

Автор вводит понятие «дробных степеней окисления», учитывающих степень полярности связи, и считает необратимые р-ции двойного обмена (напр. $4KH + SiF_4 \rightarrow 4KF + SiH_4$) окислительно-восстановительными процессами диспропорционирования полярностей, приводящими к целочисленным степеням окисления части атомов. И. Рысс

71365 К. **Общая и неорганическая химия. Часть 1. Некрасов Б. В.** Перев. с русск. (Všeobecná a anorganická chémia. 1. časť. (Z rus. orig.). Nekrasov B. V. Bratislava, SAV, 1956, 251 s., il., 22.50 Kčs.). (словацк.)

71366 К. **Неорганическая химия. Часть 3. Кликорка** (Anorganická chemie. 3. díl. Klikorka Jiří. Praha, SNTL, 1956, 163 s. il., 8,69 Kčs.) (чешск.)

71367 Д. **Комплексные соединения двухвалентной платины с изомерными α- и β-пиколинами. Иванова М. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорган. химии, АН СССР, М., 1957

71368 Д. **Исследование процесса декомпозиции алюминатных растворов. Кузнецов С. И.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1957

См. также: Элементы и простые в-ва 71298. Строение и св-ва молекул и кристаллов 70869, 70903—70906, 70920, 70923, 70925, 70971—70973, 70975, 70979, 70980, 70982. Кинетика и механизм неорганических р-ций 71132, 71133, 71142. Комплексные соед. 70890, 70909, 70937, 70946, 71210, 71261, 71887. Синтез неорг. соед. 71053. Системы: силикатные 72297, солевые 72246, 72329

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

71369. **Распространенность элементов в Космосе. Закономерности общего распределения. Фойгт** (Die Häufigkeit der Elemente im Kosmos. Gesetzmäßigkeiten der allgemeinen Verteilung. Voigt H. H.), Umschau, 1957, 57, № 2, 37—39 (нем.)

Обзорная статья по общим вопросам содержания хим. элементов в астрономич. объектах. Метеориты отражают состав части космич. материи, сконденсированной при низких т-рах и потерявшей летучие компоненты. Содержание этих в-в в планетах также значительно ниже их космич. распространенности. В атмосфере Солнца находятся легкие элементы. Определение состава звездных атмосфер весьма затруднительно и возможно лишь приближенно. Состав планетарных туманностей и межзвездной материи не отличается от состава звездных атмосфер. Приведена итоговая таблица относительной распространенности 80 элементов (в логарифмах чисел атомов, если $\lg N_{Si} = 10{,}00$): H 14,38, He 13,66, C 10,56, N 10,76, O 11,29, F 7,95, Ne 11,26, Na 8,89, Mg 10,08, Al 8,98, Si 10,00, P 8,11, S 9,53, Cl 8,23, Ar 8,1, K 7,84, Ca 8,84, Sc 5,26, Ti 7,42, V 6,40, Cr 7,98, Mn 7,89, Fe 10,33, Co 8,00, Ni 9,13, Cu 6,36, Zn 7,18, Ga 5,79, Ge 6,27, As 5,53, Se 6,41, Br 5,63, Kr 6,18, Rb 5,23, Sr 5,66, Y 4,99, Zr 5,80, Nb 4,75, Mo 5,42, Ru 4,71, Rh 4.14, Pd 4,75, Ag 4,37, Cd 4,94, In 4,11, Sn 5,20, Sb 3,68, Te 5,14, J 4,13, Xe 4,80, Cs 3,55, Ba 4,92, La 4,32, Ce 4,72, Pr 3,98, Nd 4,52, Sm 4,06, Eu 3,45, Gd 4,22, Tb 3,57, Dy 4,31, Ho 3,70, Er 4,21, Tu 3,46, Yb 4,25, Lu 3,68, Hf 4,38, Ta 3,6, W 5,0, Re 3,35, Os 4,24, Ir 4,00, Pt 4,46, Au 3,76, Hg 3,88, Tl 3,83, Pb 5,43, Bi 3,32, Th 4,08, U 3,42. Приведена абс. распространенность 14 самых обильных элементов (Si 35 атомов на 1 млн. атомов или 660 *г/т*). Рассмотрены теории образования элементов. А. Явнель

71370. **Химическая дифференциация элементов. Андерсон** (The chemical differentiation of the elements. Anderson J. S.), Austral. J. Sci., 1956, 19, № 3, 105—109 (англ.)

Рассматривается история Земли с термодинамич. точки зрения. Сопоставлены данные по относительной распространенности элементов в метеоритах, изверженных породах и Космосе. Рассмотрены модели Земли, превращения соединений Fe, Si, легких элементов. Отрицается наличие O_2 на ранних стадиях развития Земли. Указывается, что ни «холодные» планетарные модели, ни модель Эйкена не дают правильного распределения радиоэлементов. Рассмотрен процесс дифференциации элементов в литосфере. Подчеркивается важность дифференциации изотопов кислорода при низкотемпературных процессах. Отношение S^{34}/S^{36} в сульфидах и сульфатах зависит от возраста образцов и одинаково для пород старше 700—800 млн. лет. А. Чемоданов

71371. **Сохранение свободных радикалов при низкой температуре и структура кометных ядер. Хазер** (La conservation des radicaux libres à basse température et la structure des noyaux de comètes. Haser Leo), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 12, 742—743 (франц.)

71372. **Возможное влияние космических лучей на химический состав межзвездной среды. Хаякава** (A possible effect of cosmic rays on celestial chemical composition. Hayakawa Satio), Progr. Theoret. Phys., 1955, 13, № 4, 464—465 (англ.)

Автор указывает на возможное изменение хим. состава звезд в результате ядерных превращений; последние вызываются космич. лучами, образующимися в самих звездах. В качестве типичной звезды рассмотрено Солнце, на поверхности которого возникают частицы с энергией > 1 *Мэв* и интенсивностью 10^4 *сек*$^{-1}$ *см*$^{-2}$. В результате действия этих частиц за время существования Солнца более тяжелые ядра должны были частично превратиться в легкие. Такой

XUM

механизм применим только к тем элементам, распространенность которых очень мала. Л. Афанасьева

71373. Отношение концентраций H I к Na, Ca и пыли в межзвездном пространстве. Ламбрехт, Шмидт (Das Verhältnis von H I zu Na, Ca und Staub im interstellaren Raum. Lambrecht H., Schmidt K. H.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 4, 78—79 (нем.)

Конц-ия и пространственное распределение нейтр. водорода в межзвездном пространстве определились по интенсивности спектральной линии λ 21 *см*. Межзвездные линии Na, Ca наблюдались при их наложении на спектр звезд, расстояния до которых известны. Число поглощающих атомов в столбе с сечением 1 *см*² определялось по отношению интенсивностей дублетов Na I и Ca II. Для полного числа атомов на луче зрения (в столбе с сечением 1 *см*²) найдены соотношения $\mathfrak{N}_{NaI} = (2,6 \pm 1,0)\cdot 10^{-7}\ \mathfrak{N}_{HI}^{0,92\pm 0,30}$ и $\mathfrak{N}_{CaII} = (3,6 \pm 1,5)\cdot 10^{-6} \times \mathfrak{N}_{HI}^{0,96\pm 0,35}$. Принимая для конц-ии водорода в межзвездном пространстве величину 0,8 $см^{-3}$, и на основании ф-лы Саха, получают $N_{Na} = 7,9\cdot 10^{-6}$ $см^{-3}$, $N_{Ca} = 9,6\cdot 10^{-7}$ $см^{-3}$. Конц-ия межзвездной пыли определялась из сравнения интенсивности линии H I λ 21 *см* и покраснения звезд, вызванного рассеянием света на пылинках. Авторы нашли отношение плотности водорода и пыли $\rho_{HI}/\rho_{(пыли)}$ равным 60—1500, в среднем 275, что в 3 раза больше прежних оценок.

В. Бердичевская

71374. Возраст метеоритов по Ar⁴⁰/K⁴⁰-методу. Уассерберг, Хейден (Age of meteorites by the $Ar^{40}-K^{40}$ method. Wasserburg G. J., Hayden R. J.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 1, 86—87 (англ.)

Дается краткое описание методики определения радиогенного Ar и K в двух каменных метеоритах с применением способа изотопного разбавления. Принимая константу распада $\lambda = 0,55\cdot 10^{-9}$ лет и отношение $\lambda_e/\lambda_\beta = 0,085$, авторы получили следующее значение возраста метеоритов: Beardsley $(4,82\pm 0,20)\cdot 10^9$ лет, Forest City $(4,67\pm 0,20)\cdot 10^9$ лет. Указанное значение λ_e/λ_β, которое было найдено у некоторых минералов путем сопоставления величины Ar^{40}/K^{40} и возраста (по Pb/U методу), отличается от соответствующей величины, использованной Герлингом и Павловой (Докл. АН СССР, 1951, **77**, № 1, 85), что существенно сказывается на определении возраста. Эффект космич. облучения практически не влияет на результаты определения возраста по аргоновому методу. А. Явнель

71375. Содержание гелия в некоторых каменных метеоритах. Чердынцев В. В., Абдулгафаров К. К., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 2, 311—312

Определено содержание He в каменных метеоритах — хондритах, Жовтневый Хутор, Саратов и Севрюково, где оно составляет < 0,5—2,4 · 10 *см*³/*г*, и в ахондрите Старое Песьяное — 3,6—4,2 · 10⁻³ *см*³/*г*. Повышенные данные для метеорита Старое Песьяное предположительно объясняются образованием значительного кол-ва нерадиоактивного происхождения.

А. Явнель

71376. К вопросу о происхождении метеоритных хондр. Левин Б. Ю., Слонимский Г. Л., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 1, 62—64

Предложена новая гипотеза образования силикатных хондр метеоритов. Возникновение хондр рассматривается как результат процессов конденсации силикатных молекул в протопланетном газо-пылевом облаке в условиях крайне низких т-р. Довольно однородный состав хондр объясняется известной селективностью конденсаций газовых молекул, ведущей к образованию аморфных хондр, кристаллизация которых происходила уже в метеоритах и в некоторых случаях затянулась на миллиарды лет. Л. Афанасьева

71377. К вопросу об определении космического возраста метеоритов. Мурин А. Н., Ютландов И. А., Геохимия, 1957, № 1, 33—35 (рез. англ.)

Рассчитано кол-во Ar и Ne, образующихся в железных метеоритах под действием быстрых нуклонов космич. излучения. Полученные величины составляют ~0,06 *см*³ Ar и 0,01 *см*³ Ne за 10⁹ лет. Масс-спектральное определение изотопного состава Ar и Ne может быть использовано для вычисления космич. возраста метеоритов аргоновым или неоновым методами. Л. Афанасьева

71378. Инфракрасные спектры излучения атмосферы между 14,5 μ и 22,5 μ. Берч, Шоу (Infrared emission spectra of the atmosphere between 14.5 μ and 22.5 μ. Burch Darrell E., Shaw John H.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 3, 227—229 (англ.)

В сентябре 1955 г. на пике Сакраменто, Нью Мексико (высота 2800 *м* над уровнем моря) получены спектры излучения атмосферы в области 14,5 μ—22,5 μ при зенитных расстояниях 0°, 70° и 84°. Для идентификации максимумов поглощения в лаборатории были получены спектры H_2O, $N_2O + H_2O$, N_2O, CO_2 и $CO_2 + N_2O + H_2O$ в атмосфере азота. В спектре поглощения отсутствует *Q*-ветвь CO_2 в области 16,2 μ, видимая в спектре излучения, что, по-видимому, связано с различной температурной структурой атмосферы. Атмосферное излучение при 17 μ вызывается, по крайней мере вблизи поверхности, главным образом парами H_2O и CO_2, но не N_2O. А. Чемоданов

71379. Озон и верхняя атмосфера. Норманд (Ozone and the upper atmosphere. Normand Charles), Proc. Toronto Meteorol. Conf., 1953. London, 1954, 4—8 (англ.)

Обзор. Библ. 8 назв. Л. Афанасьева

71380. Новый метод определения вертикального распределения озона с поверхности Земли. Эпстейн, Остерберг, Эйдел (A new method for the determination of the vertical distribution of ozone from a ground station. Epstein Edward S., Osterberg Charles, Adel Arthur), J. Meteorol., 1956, **13**, № 4, 319—334 (англ.)

Предложен новый метод определения вертикального распределения O_3 (13 слоев, максим. высота 47,5 *км*) путем измерения общего содержания O_3 в атмосфере и поглощения солнечной радиации O_3 в УФ- и ИК-областях (РЖГеофиз, 1957, 7513). Данные по распределению O_3 над Флагстаффом в феврале — августе 1955 г. (для 124 дней) показывают, что сезонный рост высоты O_3 непосредственно не связан с общим его кол-вом. В районе ложбины на изобарной поверхности (500 *мб*) высота O_3 уменьшается (8 наблюдений). При понижении поверхностного давления плотность O_3 в наинизшем слое (0—1,75 *км*) растет. А. Чемоданов

71381. Связь между уменьшением общего количества озона в атмосфере и его концентрацией у поверхности почвы. Расул (Relation entre les épaisseurs réduites de l'ozone atmosphérique et sa concentration au niveau du sol. Rasool S. I.), Geofis. pura e appl., 1956, **35**, № 3, 54—60 (франц.; рез. англ.)

Проведены непрерывные измерения конц-ии озона у поверхности почвы. Средняя дневная конц-ия озона за 1954 г. $1,15\cdot 10^{-8}$, ночная $0,42\cdot 10^{-8}$. Не обнаружено существенной связи между этими данными и общим содержанием озона в атмосфере. Годовые колебания обеих величин аналогичны, но конц-ия озона над почвой имеет дополнительный минимум в июне, связанный с притоком на регистрирующую станцию сильно загрязненного воздуха из Парижа.

Установлено наличие обратной зависимости между конц-ней озона над почвой и числом случаев температурной инверсии. Л. Афанасьева

71382. **Земной гелий. Деймон** (Terrestrial helium. Damon Paul E.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 3, 200—201 (англ.)

Дискуссионная статья. Автор не согласен с результатами и методом расчета кол-ва образующегося земного гелия (РЖХим, 1956, 75686). Р. Хмельницкий

71383. **Земной гелий (ответ на замечания). Мейн** (Terrestiral helium. A reply. Mayne K. I.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 3, 201—203 (англ.)

Дискуссионная статья. Возражения автора на критику Деймона (см. пред. реф.). Р. Хмельницкий

71384. **Радиоактивность вод, пород и природных осадков. Жеслен** (Radioactivité des eaux, des roches et des sédiments naturels. Geslin Marcel), Cahiers naturalistes, 1954, **10**, Suppl., 3—4 (франц.)

71385. **Измерение излучений радиоактивных руд и минералов. Шанце** (Strahlungsmessungen an radioaktiven Erzen und Mineralien. Schanze Ulrich O.), Chemiker-Ztg, 1957, **81**, № 8, 254—258 (нем.)

71386. **Урановые отложения бассейна озера Куэрк, район Алгома, Онтарио. Харт, Харпер** (Uranium deposits of the Quirke Lake trough Algoma district, Ontario. Hart R. C., Harper H. G.), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1955, **48**, № 517, 260—265; Canad. Inst. Mining and Metallurgy, 1955, 126—131 (англ.)

71387. **Распространение бериллия и бериллиевых минералов в Швейцарских Альпах. Хюги** (Verbreitung des Berylliums und der Berylliumminerallen in den Schweizer Alpen. Hügi Theodor), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1956, **36**, № 2, 497—510 (нем.)

На основании литературных данных описаны месторождения и свойства берилла, баццита, миларита, фенакита, хризоберилла и бовенита. Приведено содержание Be в различных породах. Р. Хмельницкий

71388. **Определение первичного ореола рассеяния при поисках литиевых месторождений петрографическим методом. Чумаков А. А.**, Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1957, **25**, 125—130

При поисках литиевых месторождений автор рекомендует применять наравне с другими методами петрографич. анализа рудовмещающих толщ. Многие рассеянные элементы, сопровождающие литиевую минерализацию (B, F, Be, Ce, Rb, Ta, P и др.), фиксируются в соответствующих минералах боковых пород и могут быть определены спектральным и петрографич. методами. Среди породообразующих минералов, прямо указывающих на наличие Li (фосфаты, биотит, амфиболы), на первом месте стоит хольмквистит — литиевый амфибол. Он ассоциирует только с моно- и полевошпатовыми амфиболитами сподуменовых месторождений. Содержание хольмквистита уменьшается от 25 до 1% при удалении от рудного тела. Количественно-минералогич. подсчеты в шлифах и спектральные анализы дают возможность составлять карты ореолов рассеяния Li во вмещающих породах, что помогает выявлению слепых и прерывистых рудных тел. Ориентирующую помощь при поисках могут оказать хим. анализы подземных вод на Li. В. Кудряшова

71389. **Гальваническое растворение сульфидов и ореол рассеяния тяжелых металлов. Свешников Г. Б., Добычин С. Л.**, Геохимия, 1956, № 4, 70—75

Серией опытов с порошками сульфидных минералов показано, что гальванич. растворение характерно для сульфидов, имеющих более отрицательный электродный потенциал (галенит, сфалерит), и менее характерно для электроположительных минералов (халькопирит, пирит). Устанавливается принципиальная возможность образования гидрогеохим. ореолов рассеяния Pb, Zn, Cu в зоне гипогенных руд вследствие электрохим. растворения сульфидов. Необходимыми условиями возникновения подобных ореолов являются наличие полиминеральных сульфидных руд и циркуляция вод вокруг рудной залежи. В природных ореолах (Рудный Алтай) аномальные содержания дают (в *г/л*): Zn $50 \cdot 10^{-6}$ при нормальном фоне $(10—20) \cdot 10^{-6}$, Pb $30 \cdot 10^{-6}$ при фоне/$(6—8) \cdot 10^{-6}$, Cu $(15—20) \cdot 10^{-6}$ при фоне/$4 \cdot 10^{-6}$. Воды — гидрокарбонатно-хлоридные, pH 7,1—8,1, с общей минерализацией < 10 *мг-экв/л*. А. Попов

71390. **Современное состояние методов геохимических поисков слюд. Буа** (Où en sont les méthodes de prospection. Geochimiques? Bois Ch.), Rev. pétrol., 1955, № 965, 16, 50 (франц.)

71391. **Несколько опытов по взаимодействию полевых шпатов с растворами солей. Андерссон, Линдквист** (Some experiments on the interaction between feldspars and salt solutions. Andersson Lars-Henrik, Lindqvist Bengt), Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1956, **78**, № 3, 459—462 (англ.)

Исследована растворимость полевых шпатов в р-рах хлоридов щел. металлов при различных значениях pH. Порошкообразный минерал в политеновых бутылях выдерживался в 100 *мл* р-ра соли. Пробы по 2 *мл* отбирались каждые 20 дней и анализировались на SiO_2. pH изменялся в интервале 3—10. Результаты представлены 4 графиками. Более интенсивное растворение наблюдается в кислых р-рах легких катионов. Интенсивности растворения в зависимости от р-рителя полевого шпата и pH изменяются по характеру и диапазону. В. Потапов

71392. **Термическое обесцвечивание рутила. Голдинг** (Thermal decoloration in rutile. Golding H. G.), Austral. J. Sci., 1956, **19**, № 1, 35—37 (англ.)

Красновато-коричневый цвет рутила изменяется в широких пределах от присутствия примесей (Fe, Nb, Ta). Исследовано изменение цвета черного рутила при нагревании до 400° в течение 30 мин. на воздухе (после чего он становится коричневым) и последующем нагревании до 1100°. Предполагается, что обесцвечивание связано с процессами окисления. В. Потапов

71393. **К вопросу о петрографическом изучении взаимодействия MgO с кварцем при автоклавной обработке. Майер А. А., Мануйлова Н. С., Столовицкая М. М.**, Сб. тр. Респ. н.-и. ин-т местных строит. материалов, 1956, № 11, 63—72

Показано, что при взаимодействии MgO с кварцем (составы $MgO + 2SiO_2$, $MgO + SiO_2$, $3MgO + 2SiO_2$, $2MgO + SiO_2$) при 16 *ати* в течение 100 и особенно 200 час. наблюдается изоморфное замещение кварца (начиная с $3MgO + 2SiO_2$ — почти всех зерен) изотропной прозрачной бесцветной массой с показателем преломления $N = 1{,}530 \pm 0{,}005$. Вдоль контуров бывших зерен образуются кристаллы, напоминающие хризотил. В цементирующем в-ве с N $(1{,}510—1{,}515) \pm \pm 0{,}005$ с ростом отношения $MgO : SiO_2$ увеличивается кол-во кристаллов типа брусита. Гидратация MgO в брусит происходит через образование гелеобразной массы с $N = 1{,}525$. А. Чемоданов

71394. **Дискуссия по статье: Баддингтон «Термометрическое и петрогеническое значение титанистого магнетита». Хейер.** Ответ автора. (Thermometric and petrogenetic significance of titaniferous magnetite — discussion with the reply by Buddington A. F.

ХИМ

Heier Knut), Amer. J. Sci., 1956, **254**, № 8, 506—515 (англ.)

Хейер утверждает, что на содержание Ti в магнетитах влияет главным образом его конц-ия в рудообразующих р-рах, но не т-ра. Баддингтон, напротив, видит прямую зависимость между т-рой и содержанием Ti в магнетите. Он считает т-ру важным фактором, контролирующим соотношение окислов Fe и Ti. См. РЖХим, 1957, 40914. В. Кудряшова

71395. **Обмен кислорода между карбонатом кальция и водой в связи с проблемой «геологического термометра». Бродский А. И., Луненок-Бурмакина В. А.**, Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 4, 715—717

Тщательно поставленным экспериментом показано, что за 60 дней обмен кислорода между карбонатом Ca и водой не превосходит 3% (вместо 36% по ошибочным данным С. М. Карпачевой и А. М. Розен (РЖХим, 1954, 10421). Незначительный обмен вызван, по-видимому, примесью основной соли или бикарбоната. Следовательно, метод геологич. термометра является верным. Т. Ионас

71396. **Залежи вермикулита в зоне испанского протектората Марокко. Фортес-Рико** (El campo de la vermiculita en la zona del protectorado español de Marruecos. Fortes Rico Gabriel), Minería y Metalurgia, 1955, **15**, № 176, 15—18 (исп.)

Вермикулит имеет состав (в %): SiO_2 42,53, Fe_2O_3 14,34, FeO 0,71, Al_2O_3 14,19, TiO_2 1,4, MgO 27,61. Плотность непрокаленного минерала 1,097, прокаленного 0,07—0,1 *кг/дм³*. Т. пл. 1390°. Приведены рецепты строительного применения вермикулита в Марокко. В. Мухин

71397. **О таумасите из Окур-Тау. Протодьяконова З. М.**, Докл. АН УзССР, 1955, № 2, 17—19 (рез. узб.)

В краевых частях крупных разломов на хребте Окур-Тау (Кураминские горы) встречен редкий минерал таумасит в виде тонких прожилков. Определены физ. свойства и оптич. константы минерала. Хим. состав (в %): SiO_2 9,30, CaO 27,50, SO_4 13,85, H_2O 42,26, CO_2 7,09 (по разности), сумма 100. Автор предполагает, что таумасит осадился в трещинах из поверхностных р-ров; при этом имел место кальциевый метасоматоз. Г. Г.

71398. **Рокбриджеит из Корнуэлла и Девона. Кингсбери** (Rockbridgeite from Cornwall and Devon. Kingsbury Arthur W. G.), Mineral. Mag., 1957, **31**, № 236, 429—430 (англ.)

В связи с работой Фронделя (Frondel C., Amer. Mineralogist, 1949, **34**, 513), который среди образцов дюфренита из Вирджинии определил новый минерал рокбриджеит, автор ревизовал все образцы дюфренитоподобных темно-зеленых волокнистых минералов из месторождений Британских о-вов. Рокбриджеит был обнаружен рентгеноструктурным анализом в образцах из Корнуэлла и Девона. Это первые находки рокбриджеита на Британских о-вах. В. Кудряшова

71399. **Употребление термина «альтерит». Карролл** (Use of the term «alterite». Carroll Dorothy), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 1-2, 110—113 (англ.)

Некоторые голландские минералоги применяют термин «альтерит» (от alter — изменяться) для обозначения минер. зерен, идентификация которых под микроскопом затруднена. Оптич. свойства этих зерен сильно изменены в результате процессов выветривания и других факторов. В американской литературе альтеритом стали называть группы тяжелых, трудно идентифицируемых минералов различных формаций. Автор предлагает ограничить применение этого термина и в случае затруднений при определении употреблять термин «sack». Р. Хмельницкий

71400. **Таблица петрогенетических теорий. Ньивенкамп** (Tableau de théories pétrogénétiques. Nieuwenkamp W.), Sci. terre, 1955, Numéro hors sér., 295—298 (франц.)

Дано сопоставление различных петрогенетич. теорий. Автор придерживается «перседиментарной» теории, согласно которой все современные породы образовались из древних осадочных пород. Л. Афанасьева

71401. **Универсальная классификация магматических пород. Семененко** (Classification universelle des roches magmatiques. Semenenko N. P.), Sci. terre, 1955, Numéro hors sér., 239—245. Discuss., 246—247 (франц.)

Автор рассматривает различные виды классификации магматич. пород и предлагает универсальную схему, основанную на разделении по семействам (согласно характерным минералогич. типам), по фациям (среди которых выделяются неотипные и палеотипные) и по группам (в зависимости от содержания K_2O, Na_2O, CaO, MgO, FeO и Al_2O_3). К обычно принимаемым группам автор добавляет группу, бедную Mg, представленную лейкократовыми разновидностями. Л. Афанасьева

71402. **Некоторые замечания о фронте базификации. Ван-Беммелен** (Quelques remarques sur les fronts basiques. Van Bemmelen R. W.), Sci. terre, 1955, Numéro hors sér., 311—312 (франц.)

Автор считает, что изучение фронта базификации должно вестись не на основе лабор. опытов, а путем исследования уровней эрозии, отвечающих различным фазам эволюции зон орогенеза. Этот онтологич. метод использован автором при рассмотрении эволюции цепей островов Индонезии. Результаты представлены в виде схемы. Л. Афанасьева

71403. **Ниобионосный (с пирохлором) карбонатит из южной Танганьики. Фоли, Джеймс** (A pyrochlore (columbium) carbonatite, southern Tanganyika. Fawley A. P., James T. C.), Econ. Geol., 1955, **50**, № 6, 57, 585 (англ.)

Описана зона карбонатита — интрузивной породы преимущественно кальцитового или доломитового состава, по происхождению связанной с вулканизмом взрывного типа. Из акцессорных минералов присутствуют: барит, родохрозит, стронцианит, флюорит, пирохлор, колумбит, апатит, сфен, касситерит, циркон, гематит, ильменит, галенит, оливин, хлорит, вермикулит, флогопит. Содержание Nb_2O_5 в породе составляет 0,2—0,4%, в элювии 0,62, в делювиальных наносах 0,22. Кристаллы пирохлора октаэдрич., от желтого и оливкового цвета до черного. Пределы хим. состава 7 образцов пирохлора (в %): Nb_2O_5 55—66, Ta_2O_5 0,5—2,2, CaO 13,6 (1 анализ); Na_2O 2,0—3,4, TR 6,9 (1 анализ), ThO_2 (эквивалент) 0,05—2,45, TiO_2 1,0—4,1, FeO 0,3—2,3, MgO 0,1—0,3, MnO 0,1, SiO_2 1,7—2,0, P_2O_5 0,1—2,6, U_3O_8 0,025 (1 анализ), Al_2O_3 0,5 (1 анализ), F 1,8 (1 анализ), WO_3 0,01 (1 анализ). Спектральный анализ обнаружил качеств. присутствие Sr и Ba. Л. Флерова

71404. **Химическая сторона активности фумарол в Никарагуа и Сальвадоре. Мак-Берни** (Aspecto químico de la actividad de fumarolas en Nicaragua y el Salvador. McBirney A. R.), Communs. Inst. trop. invest. cient., 1955, **4**, № 3-4, 95—100 (исп.)

Автор различает 3 типа газовыделения, связанного с вулканич. деятельностью: 1) магма находится в жидком или в кристаллич. состоянии и выделяет растворенные в ней газы при достаточном давлении паров; 2) раскаленные породы выделяют летучие в-ва в момент затвердевания; 3) атмосферные воды

соприкасаются с горизонтом раскаленных пород и способствуют выделению газов. По данным автора и литературным данным кол-во водяных паров в газах колеблется от 95,53 до 99,98% и других компонентов (CO_2, CO, H_2S, SO_2, S, CH_4, H_2O_2, N_2O) соответственно 4,47—0,02%. Характер вулканизма может быть определен на основе анализа вод, соприкасавшихся с вулканич. породами: они все отличаются высоким содержанием кислых соединений и отсутствием растворенного CO_2. В. Мухин

71405. **О находке пирита в продуктах вулканических выбросов на р. Елве. Червяковский Г. Ф.,** Тр. Горно-геол. ин-та. Уральск. фил. АН СССР, 1955, вып. 26, 102—107

В отложениях по р. Елве выходят вулканич. породы, состоящие из андезитовых порфиритов и их туфов. Среди последних отмечены вулканич. пепел, песок, лапилли с пиритной минерализацией и вулканич. бомбы. В лапиллях, представленных андезитовым порфиритом, пирит наблюдается в виде прожилков и прожилкообразных скоплений, реже — в виде тонкозернистой вкрапленности. В лапиллях, представленных вторичными кварцитами, отмечена густая равномерная вкрапленность пирита. Во всех случаях этот минерал представлен либо кристаллич. агрегатами, либо колломорфными образованиями. Отмечено частичное замещение пирита гематитом и лимонитом. Автор приходит к выводу, что пиритная минерализация не является результатом избирательного замещения лапиллей, а характеризует первичные породы, из которых они образовались. Наблюдаемые в лапиллях колломорфные текстуры тождественны таковым в колчеданных месторождениях, приуроченных к кварцево-серицитовым сланцам. З. Студенникова

71406. **Изучение процессов концентрации применительно к оловянным и литиевым пегматитам Маноно. Эрман** (Étude de procédés de concentration applicables à la pegmatite stannifère et lithinifère de Manono. Ermans Pierre-François), Rev. gén. sci. appl., 1956, 3, № 4, 81—99 (франц.)

71407. **О нормативных химико-минералогических типах слюдяно-кварцевых и топазо-кварцевых грейзенов. Дмитриевский В. С.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1956, № 10, 88—93

Сделана попытка выделения нормативных (эталонных) типов грейзенов. В качестве таковых принимаются разности, которые сохраняют в своем составе один из хим. компонентов гранита — K_2O или Al_2O_3. Устанавливаются следующие типы грейзенов: 1) глиноземистые (кварцево-топазовые), с содержанием топаза 10 — 50% и более (т. е. Al_2O_3 7—32% и более); 2) глиноземисто-щел. (кварцево-слюдяные), с содержанием слюды — мусковита или жильбертита — 10—60% (т. е. K_2O 1,0—6% и более, Al_2O_3 от 4 до 20% и более); 3) грейзены, лишенные глинозема и щелочей. Для сопоставления химико-минералогич. особенностей грейзенов между собой и с нормативными типами автор предлагает соответствующий график, пользуясь которым можно заменить массовые хим. анализы количественно-минералогич. подсчетами. В. Кудряшова

71408. **Некоторые закономерности структурных соотношений пирита, сфалерита и халькопирита в кварцевых жилах на Среднем Урале. Покровский П. В.,** Тр. Горно-геол. ин-та. Уральск. фил. АН СССР, 1955, вып. 26, 68—72

Изученные структуры образовались в результате распада твердых р-ров минералов. Включения сфалерита в пирите и халькопирита в сфалерите в пределах каждого отдельного зерна рассматриваются как самостоятельные физ.-хим. системы. Увеличение размеров зерен от периферии к центру основного минерала объясняется наибольшей подвижностью р-ров на границах зерен и возникновением разности потенциалов между различно ориентированными зернами и зернами разного состава. Отсутствие в отдельных случаях включений в периферич. частях объясняется выносом в-ва, или образованием в этой зоне субмикроскопич. включений. Последнее предположение подтверждается кривой зависимости растворимости от размеров частиц. З. Студенникова

71409. **О генезисе месторождений железных руд массива Мутуме (Од). (По поводу современных гипотез). Гитар, Пелиссонье** (Sur la genèse des gîtes de fer du massif du Mouthoumet (Aude). (A propos d'hypothèse récentes). Guitard Gérard, Pélissonnier Hubert), Bull. Soc. géol. France, 1956, 6, № 4-5, 477—490 (франц.)

Изучение месторождений Монточа и плато Лякамп показало в соответствии с классич. теорией, что они являются гипогенными метасоматическими и аналогичными месторождениям Канигу. Отнесение их к турнейскому экзогенному типу является неверным. Л. Афанасьева

71410. **Генезис цинково-свинцовых руд Шлёнско-Краковского месторождения. Галкевич** (Geneza Śląsko-Krakowskich złóż cynkowo ołowiowych. Gałkiewicz Tadeusz), Rudy i metale nieżel., 1956, 1, № 1, 9—13 (польск.)

Указывается, что теория инфильтрационно-метасоматич. происхождения является наиболее обоснованной для данного месторождения. Рудоносные доломиты образовались путем диагенеза осадков в высыхающих морях, лагунах и засоленных заливах. Доказательством этого является резкая изменчивость хим. состава, большая пористость, недостаток гипса и другие признаки. Ч. Кроль

71411. **Дискуссия о генезисе макротекстур по данным геохимического исследования главной жилы Адальберт в Пршибраме. Кутина** (Genetische Diskussion der Makrotexturen bei der geochemischen Untersuchung des Adalbert-Hauptganges in Příbram. Kutina Jan), Chem. Erde, 1955, 17, № 4, 241—323 (нем.)

71412. **Гидротермальное изменение мусковита в парах водомерных трубок. Холсер** (Hydrothermal alteration of muscovite in steam gage-glasses. Holser William T.), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 9-10, 799—804 (англ.)

Исследован характер изменения мусковита, применяемого для защиты водомерных стекол на паросиловых установках. Слюда работала в условиях контакта с паро-водяной средой при т-ре 315°, давл. 100 *б* и pH 11,0—11,5. Места помутнения исследованы под микроскопом и с помощью рентгеновского анализа. В местах разрушения были найдены: диаспор, бёмит, гематит и минерал типа шпинели. Дано описание 3 стадий процесса и приведены микрофотографии измененной слюды, снятые в поляризованном свете. В. Потапов

71413. **Новое месторождение миллерита. Вудхаус, Норрис** (A new occurrence of millerite. Woodhouse C. D., Norris R. M.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 1-2, 113—115 (англ.)

Обнаружен миллерит на ртутном руднике Клау в Санта-Лусии, графство Сан-Луис-Обиспо, Калифорния. Он встречается в пустотках халцедона совместно с кристаллами киновари и в глинистых оторочках жилы, где сопровождается моренозитом. Отмечены 3 стадии минерализации: 1) кварц, немного пирита и линнеита; 2) миллерит с халцедоном и кальцитом; 3) киноварь, метациннабарит и марказит. З. Шлюкова

XUM

71414. Барит, растрескивающийся при комнатной температуре. Донс (Barite which decrepitates at room temperatures. Dons Johannes A.), Norsk geol. tidsskr., 1956, **36**, [№ 3-4], 241—248 (англ.)

Исследован необычный образец барита, который начинает растрескиваться в руках при т-ре 25—30°. Причины этого авторы видят, в частности, в присутствии небольших кол-в газов (CO_2, H_2S).

В. Потапов

71415. Опыты по восстановлению руды из Стип Рок. Эдстрём (Reduktionsförsök med Steep-Rock-malm. Edström John Olof), Jernkontorets ann., 1956, **140**, № 2, 130—136 (шведск.; рез. англ.)

Приведены кривые восстановления и результаты микроскопич. и рентгеноструктурного анализов невосстановленных и восстановленных образцов. Руда состоит в основном из минералов гётита и гематита.

Р. Хмельницкий

71416. Наждаки Мальгузарских гор и некоторые вопросы образования и накопления свободного глинозема. Мусин Р. А., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 201—207

Наждаки залегают среди мраморизованных известняков в виде гнезд и пластов на значительном удалении от выходов интрузивных пород. Отмечается их пространственная ассоциация с неметаморфизованными бокситами, заключенными в другой известняковой толще. Ввиду отсутствия скарновых и магматич. минералов предполагается, что наждаки образовались за счет обезвоживания первично осадочных гидратов глинозема, сингенетичных с вмещающими известняками. Минералогич. анализы скоплений наждаков среди магматич. и метаморфич. пород показывают их тесную зависимость от состава вмещающих пород и температурных условий преобразования осадочных образований свободного Al_2O_3.

В. Кудряшова

71417. Бирнессит — новый минерал группы окислов марганца из графства Абердин, Шотландия. Джонс, Милн (Birnessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland. Jones L. H. P., Milne Angela A.), Mineral. Mag., 1956, **31**, № 235, 283—288 (англ.)

Марганцевый железняк из района Бирнесса, обнаруженный во флювио-гляциальных осадках, содержит черные зерна нового минерала размером $4 \times 8 \times 3$ *мм*. Твердость 1,5, уд. в. 3,0. Кристаллы с двойным лучепреломлением. Одноосный (—). Результаты хим. анализа образца с 20% кварца, 7,3% глины, 5,2% лимонита и 0,1 рутила (в %): SiO_2 18,92, Al_2O_3 3,32, Fe_2O_3 2,88, TiO_2 0,28, MnO_2 54.24, MnO 4.66, CaO 1,65, Na_2O 2,17, H_2O+ 4,99, H_2O- 5,88, сумма 98,99. Спектральный анализ дополнительно обнаружил следы As, Ba, Cr, Co, Cu, Ge, K, Li, Mg, Mo, Ni, P, Pb, Sr и Zr. Предполагается ф-ла $(Na_{0,7}Ca_{0,3})Mn_7O_{14}2 \cdot 8H_2O$. Рентгенограмма порошка обнаруживает сходство с синтетич. «двувалентным манганитом» и δ-MnO_2. Предполагается образование минерала при окислении воздухом 2-валентной окиси марганца в щел. условиях.

Р. Хмельницкий

71418. Тяжелые минералы в юрских экзотических песчаниках в Баховицах (Западные Карпаты). Лозинский (Minerały ciężkie jurajskich piaskowców egzotycznych z Bachowic. Łoziński J.), Roczn. Polsk. towarz. geol., 1956, **25**, № 1, 89—102 (польск.; рез. франц., русск.)

Проведен анализ тяжелых минералов, выделенных из нескольких образцов песчаников, принадлежащих к разным ярусам юры: аалена, байоса и, предположительно, бата. Предпринята попытка корреляции горных пород на основании колич. соотношений минералов тяжелой фракции, с учетом морфологич. свойств и окраски, в частности по соотношению между окатанными и неокатанными зернами циркона. При сравнении комплекса исследуемых тяжелых минералов экзотич. песчаников с минералами флишевых пород установлено, что в первых преобладает циркон, а во вторых гранат.

M. Turnau-Morawska

71419. О диагенезе в связи с генезисом огнеупорных глин, осадочных железных руд и бокситов. Бушинский Г. И., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 11, 3—15

Приведены материалы, доказывающие значительный вынос кремнезема и окислов железа из огнеупорных глин и некоторых бокситов при их диагенезе. Окись железа, принесенная в водоем в форме суспензий и отложенная вместе с органич. в-вом, подвергается в иле восстановлению и перемещению, нередко с образованием оолитов. При очередном волнении этот осадок на неглубоких местах взмучивается, глинистые частицы уносятся, а оолиты остаются на месте. Многократное повторение условий спокойного отложения тонких железисто-глинистых суспензий и образования оолитов при волнении и выносе глинистых частиц приводит к накоплению оолитов в виде пластов железных руд. Такие процессы могли происходить при образовании как морских, так и озерно-аллювиальных железорудных скоплений. Приведено 5 хим. анализов бокситов Урала.

Резюме автора

71420. Изучение радиоактивности галечника современных водотоков как метод разведки. Чу III (Study of radioactivity in modern stream gravels as a method of prospecting. Chew Randall T., III), Geol. Survey Bull., 1956, № 1030-E, pp. IV, 149—169, ill (англ.)

Вдоль некоторых водотоков плато Колорадо в районах, содержащих промышленные урановые залежи, обнаружена аномальная радиоактивность галечников, интенсивность которой зависит от величины уранового месторождения, размеров дренируемой площади, размеров зерен осадков и литологии района (радиоактивность порядка 10% над фоном). Радиоактивный материал в районах крупных урановых залежей обнаруживается на расстоянии 2 *км* вниз по течению.

Ю. Трусов

71421. Неорганические компоненты каменного угля. 6—7. Микроэлементы в каменном угле (2—3). Мута (石炭中の無機成分. 6-7. 石炭中の微量無機成分. 2-3. 牟田), 九州鑛山學會誌, J. Mining Inst. Kyushu, Кюсю кодзан гаккайси, 1955, **23**, № 3, 85—89, № 6, 260—262 (японск.)

6. Из японских каменных углей наиболее богаты Ge угли Хоккайдо: в Хигаси-Хоронай 0,30%, в Каянума 0,26% (на золу); среднее содержание Ge в углях Хоккайдо ~ 0,003—0,005%. В угле о-ва Хансю Ge не обнаружен, а на о-ве Кюсю обнаружен в двух местах (0,003 и 0,001%). Из 28 районов добычи лигнита только в 4 случаях содержание Ge было ниже 0,000%, в остальных случаях 0,001—0,01%. Высокое содержание Ge в углях бывает при низкой зольности. В каменном угле Ge концентрируется в витрене, а в лигните — в древесной части. Отмечается обогащенность Ge неогеновых углей, по сравнению с палеогеновыми, что может объясняться частичной потерей металла при термометаморфизме. В бассейне Каянума наиболее богаты Ge слабокарбонизированные угли.

7. Из японских каменных углей Ga был обнаружен только в Хоккайдо в пределах 0,00037—0,035% (на золу). Подобно Ge, Ga концентрируется в углях с низкой зольностью в витрене. В лигнитах Ga присутствует постоянно, причем в древесной части больше, чем в угольной. Содержание Ga (так же, как и Ge) повышается в углях, относящихся к более молодому

геологич. периоду. Эти общие свойства двух элементов позволяют выделять их из угля одновременно. Be обнаружен качественно в углях различных бассейнов Японии: из 23 проб углей Хоккайдо в 15 пробах (частота 65,21%), на о-ве Хонсю во всех четырех случаях, на о-ве Кюсю в 24 из 29 (частота 82,76%), на Южном Сахалине в 5 из 8 (частота 62,50%) и маньчжурском угле в 3 из 6 (50%). Обычно значительное содержание Be отмечается в малозольных углях, однако в некоторых угольных пластах Хоккайдо прямая зависимость между содержанием Be и зольностью отсутствует. Автор считает, что Гольдшмидт неправ, утверждая, что конц-ия Be происходит в основном в процессе разложения растений. Л. Левин

71422. Геохимическое исследование нефтей. Бонем (Geochemical investigation of crude oils. Banham Lawrence C.), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1956, **40**, № 5, 897—908 (англ.)

Проведен спектральный анализ 66 образцов нефтей из различных районов США. Металлы определялись эмиссионной спектроскопией, а металлсодержащие соединения на абсорбционном спектрометре. Исследованию были подвергнуты также отдельные фракции нефтей. Из микроэлементов найдены во всех образцах V, Cu, Fe и Ni. Конц-ия V и Ni в пласте, вблизи кровли, была наибольшей. На основе полученных данных поддерживается предположение, что V и Ni встречаются в нефтях в виде порфириновых соединений, происходящих из первичных организмов, послуживших источником образования нефти. Установлено также, что V и Ni концентрируются в более тяжелых фракциях нефти. З. Векслер

71423. Характеристика попутных нефтяных газов Прибалханского района Западной Туркмении. Старобинец И. С., Тр. Туркм. фил. Всес. нефт. н.-и. ин-та, 1957, **1**, 94—121

Проведены исследования природных углеводородных газов, в основном связанных с нефтью. Газы содержат низкое кол-во CO_2, практически не содержат N_2, а целиком состоят из углеводородов. Установлена связь между составом газов и свойствами нефтей. В пределах одного и того же месторождения для углеводородной части газа отмечено, что более легкая нефть сопровождается более тяжелым газом. Для месторождений с длительной эксплуатацией эта закономерность не имеет места. Из неуглеводородных компонентов газа отмечается повышенное содержание CO_2 (до 1%) для отдельных месторождений, связанное с циклич. нефтями, более богатыми нафтеновыми к-тами и смолистыми в-вами. А. Фихман

71424. Физико-химические характеристики почв долины среднего Эбро. Мела (Caracteristicas fisicoquímicas de algunos suelos del valle medio del Ebro. Mela Pedro), Agrochimica, 1956, **1**, № 1, 81—90 (исп.; рез. франц., англ., нем., итал.)

Исследованные почвы образовались в условиях крайней сухости и характеризуются повышенным содержанием $CaCO_3$, MgO, K_2O и недостатком органич. в-в, а также ассимилируемого и общего P_2O_5. Подпочвенный слой богат солями, ядовитыми для растений. Изучены с точки зрения агрономии и почвоведения отношения $SiO_2 : R_2O_3$, C : N, Ca : Mg, Ca : K, Mg : K и $M^{2+} : M^+$ и адсорбционная способность этих почв по отношению к катионам. Л. Афанасьева

71425. Содержание лантанидов в фосфоритах южной части Тихого океана. Виккери (The lanthanon content of South pacific phosphorites. Vickery R. C.), Austral. J. Chem., 1955, **8**, № 1, 145—148 (англ.)

В фосфатных осадках океана и острова Ноуру открыто $5{,}5 \cdot 10^{-4}$% TR_2O_3. Распределение редкоземельных элементов соответствует нормальному апатитовому типу (в % $TR_2O_3 \cdot 10^{-4}$): La 8,25, Ce 19,0, Pr 6,05, Nd 15,4, Sm 5,5. Предполагается, что описываемые фосфориты парагенетически связаны с американскими. Т. Ионас

71426. Содержание мышьяка в некоторых раковинах перуанского побережья. Мойано (Contenido de arsénico en algunos mariscos de la costa peruana. Moyano Carlos S.), Bol. Soc. quím. Perú, 1956, **22**, № 1, 5—16 (исп.)

Анализировались образцы, приобретенные на рынках Лима, Калао и Гуачьо. Величина содержания As в пяти видах колеблется от 0,363 до 3.122 *мг* на 100 *г* свежих моллюсков. Р. Хмельницкий

71427. Дискуссия по статье: Товбин М. В., Майстренко Ю. Г. «Об определении «коллоидной» фракции органических веществ природных вод». Скопинцев Б. А., Гидрохим. материалы, 1957, **26**, 243—245

Дискуссионная статья. (РЖХим. 1955, 4028). Р. Хмельницкий

71428. Углеводы в морской воде. Льюис. Рейкстро (Carbohydrate in sea water. Lewis George J., Jr, Rakestraw Norris W.), J. Marine Res., 1955, **14**, № 3, 253—258 (англ.)

Для исследования в морской воде содержания в-в со свойствами углеводов использованы 2 метода. **1.** К 7,5 *мл* фильтрованной морской воды, налитой в склянки объемом 60 *мл*, осторожно, так чтобы образовались 2 несмешивающихся слоя, прибавляли 15 *мл* реактива-антрона. Основательно перемешивали и немедленно помещали в сосуд с водой, где поддерживалась комнатная т-ра. Через 15—25 мин. измерялась оптич. плотность при длине волны 627 $m\mu$. Стандарты приготовляли растворением сахарозы в дважды дистил. воде. **2.** К 2,5 *мл* фильтрованной морской воды прибавляли 22,5 *мл* N-этилкарбазола и тщательно перемешивали. Затем помещали в водяную баню при 70°, выдерживали 30 мин., в рефрежираторе 15—20 мин. и при комнатной т-ре еще 30—60 мин., все время избегая действия света. Оптич. плотность измеряли при 562 $m\mu$ спектрофотометром Бекмана. 2-й метод дал менее удовлетворительные результаты. В пробах поверхностной морской воды, взятых в районе Калифорнии, найдено углеводов (в *мг/л*): 1 методом 0,30, 2-м 0,21. Содержание углеводов в нефильтрованных пробах морской воды изменяется с глубиной (в *мг/л*): на поверхности 0,32, на глубине 3 *м* 0,29; 10 *м* 0,27; 20 *м* 0,22. В нефильтрованных пробах с различных глубин на расстоянии 1000, 2000 миль от берегов центр. Америки и Мексики, также в 100 и 200 милях от берегов Южной Калифорнии содержание углеводов было порядка 0,7 *мг/л*, с тенденцией понижения с глубиной. Исследование фильтрованных проб из 9 прибрежных лагун показали, что максим. кол-во углеводов было 7,9 *мг/л*, обычно больше в растворенном, чем во взвешенном состоянии. В открытой части океана не были обнаружены углеводы, но констатированы ранее, в Мексиканском заливе, в конц-ии $\sim$ 50 *мг/л*. О. Шишкина

71429. Применение изотопов для изучения интенсивности процесса редукции сульфатов в озере Беловодь. Иванов М. В., Микробиология, 1956, **25**, № 3, 305—309

Разработана методика для изучения процесса микробиологич. редукции сульфатов с применением меченой S^{35} в условиях, близких к естественным. Показано, что в водн. массе озера сульфат-редукция совершенно отсутствует и что весь H_2S в озере образуется в иловых отложениях за счет микробиологич. восстановления сульфатов, где интенсивность

образования H_2S достигает 0,12 *мг/л* в глубоководных илах и 0,067 *мг/л* в сутки в илах литорали.
Л. Матвеева

71430. **Гидрохимическая характеристика Ракитнянских прудов. Денисов П. В., Бугаев А. Л.,** Сб. тр. Харьковск. зоотехн. ин-т, 1956, 8, 169—178

Ракитнянские пруды № 4 (с большим кол-вом мягкой водн. растительности) и № 5 (без мягкой растительности) исследовались с мая по сентябрь 1954 г. Воды слабо минерализованы (№ 4 269—320 *мг/л*, № 5 400—456 *мг/л*) и принадлежат к гидрокарбонатно-кальциево-магниевому классу. Общая минерализация и составляющие ее компоненты закономерно, но не значительно изменяются во времени. Кол-во растворенного O_2 в пруду № 5 показывает увеличение от мая к июлю с последующим уменьшением к августу; в разных пунктах придонной части содержание его однородно; насыщение O_2 в придонных слоях 23 июня в 5 час. составляло 80—92%, в 17 час. 110—144%. В пруду № 4 кол-во O_2 в июне резко падает, затем до конца лета постепенно увеличивается; в разных пунктах придонной части содержание O_2 неоднородно (21 июня от 3,1 до 13,7 *мг/л*) за счет влияния мягкой водн. растительности; насыщение O_2 в придонных слоях утром и вечером различается более резко (иногда в 2—3 раза), хотя пересыщение вечером наблюдается лишь для отдельных пунктов; в течение суток (22 июня) содержание O_2 в этом пруду имеет минимум в 3—4 часа и максимум в придонной области в 13 час., на поверхности в 19 час.
В. Коншин

71431. **Химический состав и химическая денудация рек Молотовской области. Кротова (Борисова) Е. А.,** Уч. зап. Молотовск. ун-т, 1956, 7, № 4, 107—151

Приведено 218 анализов ионного состава рек Молотовской области и вычислена их хим. денудация по провинциям и районам. Отмечено преобладание хим. денудации над механич. и ее рост с юга на север в прямой зависимости от водн. стока. С увеличением минерализации растет хим. сток и изменяется гидрохим. фация. Географич. зональность хим. стока нарушается в районах развития в бассейнах рек легкорастворимых пород, выходами высокоминерализованных подземных вод и деятельностью человека; здесь хим. денудация в 10—15 раз превышает среднюю для Земли. Хим. сток изменяется во времени: наибольшей интенсивности он достигает в весеннее время и в период паводка (особенно в апреле — мае), несколько меньше он в осенний период, а в остальное время года резко падает, достигая миним. значения в конце ледостава (обычно март).
В. Коншин

71432. **Пути метаморфизации грунтовых вод поймы р. Дона. Дуров С. А.,** Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-т, 1956, 27/41, 137—142

189 образцов грунтовых вод поймы нижнего Дона, минерализация которых меняется от 5 до 427 *мг-экв/л*, могут быть разбиты соответственно росту минерализации на 6 групп, в которых средний ионно-солевой состав закономерно изменяется: уменьшению Ca^{2+} соответствует рост Na^+, уменьшению HCO_3^- — рост SO_4^{2-} и Cl^- (только в 6-й группе SO_4^{2-} несколько уменьшается). Источниками ионно-солевого состава вод, по мнению автора, являются: 1) бикарбонаты Ca и Mg (Mg : Ca = 0,2), 2) сульфатный тип зоны окисления сульфидов, 3) соли реликтовой морской воды. Изменение состава вод происходит при их испарении и под влиянием метаморфизирующих факторов: подтока сульфатных вод зоны окисления сульфидов, катионного обмена для хлоридных вод и мол. адсорбции для щел. вод. Все три пути метаморфизации приводят в пределе к составу воды, не пригодному для целей орошения.
В. Коншин

71433. **Некоторые особенности миграции цинка, свинца и меди в грунтовых водах полиметаллических месторождений Центрального Казахстана. Бугельский Ю. Ю.,** Геохимия, 1957, № 1, 84—90 (рез. англ.)

На основании данных более 150 хим. анализов грунтовых вод 4-х полиметаллич. месторождений Центрального Казахстана установлено, что верхние пределы содержания металлов имеют тенденцию убывать по мере возрастания величины pH. По дальности миграции металлов в грунтовых водах на первом месте стоит Zn, на втором Cu и на последнем Pb.
М. Коф

71434. **К вопросу гидрохимической характеристики подземных вод лёссовой толщи Приднепровья. Ишкова Е. В.,** Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1957, 58, 107—112

Хим. состав названных вод (в *мг/л*): сух. остаток 746—8662; HCO_3 219.6—652,7; Cl 112,50—1524.50; SO_4 156.40—4944.60; Ca 106,0—564,0; Mg 30.10—567.66: Na+K 84,90—1548,36; NH_4 0,04—1,50; NO_2 0,01—0,40; CO_2 (агрес.) 0—11,3; CO_2 (своб.) 8,24—25,28. Жесткость: общая 23.35—197.06°; постоянная 7.67—185.86°; устранимая 10,08—29,96°. Окисляемость 6,70—32,50, pH 7,0—7,5. Среди этих вод наиболее минерализованными являются сульфатно-натриево-магниевые, менее минерализованы сульфатно-натриево-кальциевые и наименее — гидрокарбонатно-сульфатно-натриево-кальциевые и гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевые.
М. Коф

71435. **Закономерности распространения фтора в водах каменноугольных отложений Подмосковной палеозойской котловины. Белецкий А. С., Николаева Т. А.,** Сов. геология, 1955, № 4, 78—86

Приведены конц-ии компонентов гидрокарбонатного, сульфатногидрокарбонатного и сульфатного типов вод по трем скважинам соответственно (в *мг/л*): F^- 0,4; 5,0; 4,0; Mg^{2+} 22,94; 44,79; 41,30; Ca^{2+} 65,63; 150,41; 70,64; Cl^- 1,50; 6,40; 9,80; SO_4^{2-} 32,50; 150,41; 281,89; HCO_3 298,77; 219,51; 182,92; плотный остаток 259,6; 398,0; 549,2. Конц-ия F в водах закарстованных известняков и доломитах 1,0, уфимских известняков и верхнедевонских отложений 0,8. Содержание F в отложениях карбона (в *мг/кг*): известковых глинах до 1500, доломитизированных известняках 500, известняках 40—250. Присутствие F в водах связано с флюоритом, рассеянным в карбонатных породах. Увеличение содержания F вызывается восходящим движением вод из глубоко лежащих водоносных горизонтов и близким залеганием фосфоритоносных нижнемеловых и верхнеюрских отложений. Особенности распределения F в подземных водах можно использовать для выяснения геологич. строения и гидрогеологич. условий района.
Т. Ионас

71436. **О природе CO_2 углекислых подземных вод. Смирнов А. А.,** Сов. геология, 1955, № 44, 87—99

71437. **Гидрогеология нового артезианского колодца и озера в Дьепарош. Шмидт** (A gyopárosi új artézi kút és tó hidrogeológiai viszonyai. Schmidt Eligius Robert), Hidrol. Közl., 1954, 34, № 11-12, 503—507 (венг.)

71438. **Основные закономерности распределения и формирования подземных минерализованных вод в Западной Туркмении. Щербаков А. В.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 1956, сб. 14, 22—35

В юго-восточном районе Прикаспия выделены 2 гидрохим. зоны: 1) верхняя, приуроченная к верхам крас-

ноцветной свиты акчагыльского, апшеронского и бакинского ярусов (рассолы с минерализацией 8—22° Bé, $r(Na)/r(Cl) = 0{,}58—0{,}88$); 2) Нижняя, приуроченная к нижней части той же свиты (минерализация 1—4° Bé, $r(Na)/r(Cl) = 1{,}01—1{,}09$). М. Коф

71439. Кармадонские минеральные источники Северной Осетии. Габанова И. Х., Тр. Курорта Нальчик. Кабардинск. н.-и. ин-т, 1956, **2**, 111—114

Названные источники, расположенные в 40 *км* от г. Орджоникидзе, являются углекислыми мышьяковистыми хлоридно-натриевыми с т-рой до 58°. Состав воды источника № 10 (в *г/л*): Li^+ 0,0041; K^+ 0,309; Na^+ 1,934; Ca^{2+} 0,402; Sr^{2+} 0,0031; Ba^{2+} 0,0032; Mg^{2+} 0,0640; Fe^{2+} 0,0025; Cu^{2+} 0,00026; Pb^{2+} 0,00064; Mn^{2+} 0,00003; J^- 0,0025; Br^- 0,0079; Cl^- 3,5410; SO_4^{2-} 0,119; HCO_3^- 0,9515; $HAsO_4^{2-}$ 0,0029; HPO_4^{2-} 0,00086; H_2SiO_3 0,1014; HBO_2 0,2536; CO_2 (своб.) 0,6626; общая минерализация 7,239. Приводятся данные о физиологич. действии вод. В. Красинцева

71440 Д. Гидрохимия Аральского моря. Блинов Л. К. Автореф. дис. докт. геогр. н., МГУ, М., 1957

См. также: Физ. и хим. методы анализа минералов 72232, 72234, 72237. Изотопы 71045, 71052, 72236, 72244. Структура, состав и св-ва минералов 70976, 71012, 71013, 72238, 72242, 72244. Состав и св-ва руд, почв, углей и нефти 71903, 71910, 71923, 71931, 72426, 72427, 72428, 72430, 72434, 72499, 72500, 72501. Новые элементы 71330, 71926; минералы 72232. Распределение элементов в природных объектах 71910, 71955. Микроэлементы и минералы в живых организмах 24149Бх, 24152Бх. Бентонитовые глины 72231.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

71441. Новые данные по химии циклов средних размеров. Хейсген (Neuere Beiträge zur Chemie mittlerer Ringe. Huisgen Rolf), Angew. Chem., 1957, **69**, № 11, 341—359 (нем.)

Обзор. Подробно рассматриваются литературные данные и работы автора по конформациям и пространственным препятствиям сопряжению в циклах средних размеров (8—12-членных), а также применение такого рода циклич. соединений в качестве моделей для изучения механизмов р-ции. Библ. 70 назв. М. В.

71442. Относительная устойчивость 1-метилциклопентена и метиленциклопентана. Тернер, Гарнер (The stability relationship of 1-methylcyclopentene and methylenecyclopentane. Turner Richard B., Garner Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 253 (англ.)

Измерены теплоты гидрогенизации 1-метилциклогексена (I), метиленциклогексана (II), 1-метилциклопентена (III) и метиленциклопентана (IV) в р-ре CH_3COOH. Ниже указаны соединение, — ΔH *ккал/моль:* **I**, 25,70 ± 0,10; **II**, 27,82 ± 0,07; **III**, 23,01 ± 0,04; **IV**, 26,82 ± 0,08. Таким образом, метиленциклоалканы обладают более высокой теплотой гидрогенизации. Исследование равновесия в присутствии CH_3COOH, содержащей *n*-толуолсульфокислоту, показало, что **IV** количественно превращается в **III**. Следовательно, вопреки данным Брауна (РЖХим, 1955, 13853), **III** более устойчив, чем **IV**. Е. Кронгауз

71443. Устойчивость и легкость образования *эндо*- и *экзо*-двойных связей в 5- и 6-членных циклических системах. Флек (Stability and ease of formation of endo and exo double bonds in 5- and 6-ring systems. Fleck B. Raymond), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 439 (англ.)

Автор возражает против вывода Брауна (РЖХим, 1955, 13853) о том, что «р-ции протекают таким образом, чтобы благоприятствовать образованию или сохранению *экзо*-двойной связи в 5-членном цикле и препятствовать образованию или сохранению *экзо*-двойной связи в 6-членном цикле». Имеющиеся эксперим. данные говорят о том, что устойчивость *эндо*-двойной связи в 5-членных циклах по крайней мере равна устойчивости *экзо*-двойной связи. Автор предлагает ограничиться выводом о том, что р-ции происходят так, чтобы препятствовать образованию или сохранению *экзо*-двойной связи в 6-членных циклах. З. Парнес

71444. Вывод о химических свойствах 5- и 6-членных циклических соединений. Браун (Generalization dealing with chemical behavior of 5- and 6-membered ring compounds. Brown Herbert C.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 439—441 (англ.)

Автор считает, что краткость приводимой им ранее формулировки (РЖХим, 1955, 13853) о хим. поведении 5- и 6-членных циклов может привести к недоразумениям (см. пред. реф.) и поэтому предлагает более точное развернутое обобщение: *экзо*-двойная связь в 5-членном кольце обладает меньшей реакционной способностью и большей устойчивостью (по сравнению с насыщ. производными), чем *экзо*-двойная связь в 6-членном кольце. Р-ции, приводящие к образованию или сохранению *экзо*-двойной связи, происходят легче с производными 5-членных циклов, чем с производными 6-членных циклов. Р-ции, приводящие к уничтожению *экзо*-двойной связи, происходят легче с 6-членными циклами, чем с 5-членными. З. Парнес

71445. Соединения с малыми циклами. XVI. Структура карбоновой кислоты, полученной при размыкании цикла 2,4-дихлор-3-фенилциклобутенона. Силверсмит, Робертс (Small-ring compounds. XVI. The structure of the carboxylic acid from ring opening of 2,4-dichloro-3-phenylcyclobutenone. Silversmith Ernest F., Roberts John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4023—4024 (англ.)

Предложенная ранее (РЖХим, 1957, 22788) структура 2,4-дихлор-3-фенил-3-бутеновой к-ты (I), образующейся при гидролизе 2,4-дихлор-3-фенилциклобутенона (II) под действием CH_3COOH, подтверждена с помощью ядерного магнитного резонанса I и 2-дейтеро-I, данными ИК-спектров, а также частичным разделением I на оптич. антиподы. 2-Дейтеро-I получена действием CH_3COOD на II. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 71541. Р. Кудрявцев

71446. Метод количественного исследования таутомерного кето-*цис-транс*-енольного равновесия в растворах. Кабачник М. И., Иоффе С. Г., Вацуро К. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 6, 755—758

Показана возможность приложения к таутомерному равновесию сложной системы, содержащей кетонные и *цис-транс*-енольные формы, основных закономерностей кислотноосновного протолитич. равновесия, в котором участвуют к-ты трех различных хим. типов. Согласно

XUM

теории Бренстеда—Измайлова можно написать для кетонных форм: $pK_{KS_1} = pK_{KS_2} + C_1$, для *цис*-енольных форм: $pK_{Э цS_1} = pK_{Э цS_2} + C_2$, для *транс*-енольных форм: $pK_{ЭтS_1} = pK_{ЭтS_2} + C_3$. Отсюда выведена общая ф-ла: $K_{TS} = EL + E'L'$ (1), где E и E' «енолизируемости» кетонных форм в сторону *цис*- и соответственно *транс*-енольных форм, а L и L' — «енолизирующая» способность р-рителя. E и E' не зависят от р-рителя и определяются строением кетоэнола, а L и L' зависят только от р-рителя. При $E' = 0$ (отсутствие *транс*-енолизации) ф-ла 1 превращается в известную ф-лу Мейера. Определено положение равновесия ряда кетоенолов в 67%-ном CH_3OH, CH_3OH, C_2H_5OH и C_6H_6. Приведены графики зависимости K_{TS} от L для некоторых *цис*-фиксированных кетоенолов и CH_3COCH (R)-$COOC_2H_5$ (I). Найдено, что у *транс* фиксированных кетоенолов константа равновесия (K_{TS}) не зависит от р-рителя. Приведены для этилтетроновой к-ты (II), циклич. изопропилиденовых эфиров метил- (III) и этил- (IV)-малоновых к-т и 2-метилдигидрорезорцина (V) K_{TS} в р-рах 67%-ных CH_3OH, CH_3OH, C_2H_5OH, $CHCl_3$, C_6H_6: **II**, 24,4, 28,1, 24,4, 24,6, —; **III**, —, 1,26, 1,55, 1,58, 1,43; **IV**, —, 2,51, 2,74, 2,78, 2,55; **V**, 22,0, 28,7, —, 15,0, —. Ввиду постоянства L' ф-ла 1 превращается в $K_{TS} = EL + E_1$. На примерах **I** и формилфенилуксусного эфира (**VI**) разработан метод колич. определения содержания *цис*- и *транс*-енольных форм в р-рах. Содержание *цис*-енола в енольной фракции кетоенола (A) вычислялось по ф-ле $A = 100EL/(EL + E_1)\%$. Приведены для **I** R, E, E_1, A в процентах в р-рах 67%-ного CH_3OH, CH_3OH, C_2H_5OH и C_6H_6: CH_3, 0,4, 0, только *цис*-форма; C_3H_7, 0,201, 0,015 25,1, 51,1, 63,4, 75,0; C_4H_9, 0,156, 0,033, 10,6, 26,9, 37,9, 51,5; *изо*-C_3H_7, 0,050, 0,026, 4,6, 13,0, 19,9, 30,1; *втор*-C_4H_9, 0,019, 0,116, 0,4, 1,3, 2,1, 3,5. Для **VI** $E = 7{,}253$, $E_1 = 1{,}208$, A в $CHCl_3$, C_6H_6, эфире, C_6H_{12}: 35,3, 57,3, 71,1, 87,7.

К. Вацуро

71447. Успехи химии ароматических соединений. Баджер (Recent advances in the chemistry of the aromatic compounds. Badger G. M.), J. and Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 1956 (1957), **90**, № 3, 87—99 (англ.)

Обзор. Автор дает обобщенное определение ароматич. соединений как циклич. соединений с большой энергией делокализации, у которых все атомы ядра принимают участие в единой сопряженной системе, включающей четное число электронов. Библ. 43 назв. М. В.

71448. Реакции иона циклогептатриенилия (тропилия). Дёринг, Нокс (Reactions of the cycloheptatrienylium (tropylium) ion. Doering W. von E., Knox L. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 352—356 (англ.)

Показано, что ион тропилия как электрофильный реагент легко подвергается нуклеофильной атаке (при действии H_2O, H_2S, NH_3, KCN, аминов, амидов). При действии на бромистый тропилий (I) H_2S в воде количественно образуется дитропилсульфид, т. пл. 37—38° (из пентана). I (1,71 *г*) с конц. водн. NH_3 (10 *мл*) образует 0,791 *г* дитропиламина (II), т. пл. 28—30° (из пентана). I (1,71 *г*) с эфирным р-ром NH_3 образует 0,607 *г* тритропиламина, т. пл. 124—125° (из эф.). Из I (1,97 *г*) с KCN (1,3 *г*) в воде образуется 1,174 *г* 7-цианонорлкарадиена (III), $n^{25}D$ 1,5330. Строение III установлено на основании его омыления H_2O_2 в щел. среде в амид норкарадиенкарбоновой к-ты III (3,51 *г*) с C_6H_5MgBr (из 1,22 *г* Mg и 7,85 *г* бромбензола) в эфире после кипячения 3 часа образует дезоксибензоин (2,47 *г*). Из 0,850 *г* I обработкой 5 *мл* 25%-ного водн. диметиламина получено 0,675 *г* *N*-тропилдиметиламина, т. кип. 55—65°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5182. Кипячением 5,13 *г* **I** с 1,77 *г* ацетамида в 10 *мл* сухого пиридина получено 1,443 *г* N-тропилацетамида, т. пл. 104—105° (из C_6H_6). Из 0,171 *г* **I** и 0,121 *г* бензамида в воде получено 0,117 *г* N-тропилбензамида (**IV**), т. пл. 161° (из C_2H_5OH). **IV** также получен из **II** (0,181 *г*) обработкой бензоилхлоридом в безольнопиридиновом р-ре. Кипячением 0,171 *г* **I** с 0,099 *г* сукцинимида в 1 *мл* сухого пиридина получено 0,110 *г* *N*-тропилсукцинимида, т. пл. 148°. **I** при действии Zn-пыли в воде образует дитропил (**V**), выход 97,4%, т. пл. 61° (из пентана). При гидрировании **V** в CH_3COOH над окисью платины образуется дициклогептил. Показано, что **I** при действии $HCrO_4$ в воде или в CH_3COOH, а также при действии Ag_2O в воде легко окисляется в бензальдегид. Предложен механизм окисления **I** $HCrO_4$, включающий присоединение $HCrO_4$ к **I** с последующей изомеризацией через производное норкарадиена в бензальдегид. Нагреванием 1,410 *г* дибромида метокситропилидена (т. пл. 77—78°) при 95—100° (15—20 *мм*) получено 0,300 *г* бромистоводородной соли тропона, после ее нейтр-ции $NaHCO_3$ выделено 0,127 *г* тропона. Авторы приводят улучшенную методику получения **I** из тропилидена с выходом до 60%. Приведен УФ-спектр **III**.

И. Ахрем

71449. О взаимодействии бромтропилидена с пятихлористым фосфором. Вольпин М. Е., Ахрем И. С., Курсанов Д. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 6, 760—761

При действии пятихлористого фосфора на бромтропилиден (р-р в CCl_4) и обработке продукта р-ции водой образовавшаяся соль бромтропилия (I) полностью

Br, H, H —PCl_5→ Br, Cl^- (I) —H_2O→ [Br, OH] → OH, Br^- (или Cl^-)

превращается в соль окситропилия (II), выделенную в виде бромида, гексахлорплатината и тетрафенилбор-окситропилия. При подщелачивании р-ра II Na_2CO_3 образуется тропон. Полученные данные объясняются легкой нуклеофильной атакой гидроксилом иона тропилия и указывают на способность атома брома в II легко вступать в р-ции нуклеофильного замещения.

М. Вольпин

71450. Асимметрические синтезы. Мартинес-Креспо (Síntesis asimétricas. Martínez Crespo C.), Ion, 1957, **17**, № 190, 253—257, 296 (исп.)

Обзор. Библ. 24 назв.

71451. Гриньяровские синтезы 2-фенилбутанола-2 в оптически активных растворителях. Аллентофф, Райт (Grignard synthesis of 2-phenyl-2-butanol in optically active solvents. Allentoff Normal, Wright George F.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 1—6 (англ.)

Изучен асимметрич. синтез 2-фенилбутанола-2 (I) по р-ции Гриньяра двумя путями: из ацетофенона и C_2H_5X, где X — галоид (р-ция А) или из C_6H_5Br и бутанона-2 (р-ция Б) в смесях C_6H_6 и оптически активных р-рителей: (+)-2,3-диметоксибутана (II) (получение см. РЖХим, 1956, 35728), D-(+)-гексаметилманнита (III) и D-(—)-пентаметиларабита (IV). В присутствии II по р-ции Б получен I с максим. вращением $[\alpha]^{20}D$ $+3{,}04 \pm 0{,}06°$. При получении I по р-ции А в присутствии III максим. вращение I $[\alpha]^{21}D$ $-2{,}00 \pm \pm 0{,}14°$. В присутствии IV р-ции А и Б приводят к I, $[\alpha]^{20}D$ $-1{,}15 \pm 0{,}07°$ и $[\alpha]^{20}D$ $+0{,}4 \pm 0{,}4°$ соответственно. В присутствии (+)-1-метокси-2-метилбутана получен неактивный I, что согласуется с прежними наблюдениями о неактивности моноэфиров в ассиметрич. синтезе (РЖХим, 1956, 35728; J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**,

ХИМ

2842). Р-ция между реактивом Гриньяра из 1,2-дифенилхлорэтана и фенилизоцианатом в II дает 2,3-дифенилпропионовую к-ту, $[\alpha]^{25}D$ +3,16 ± 0,10°. В. Потапов

71452. Зависимость реакционной способности функциональных групп в парафиновых углеводородах от их положения в молекуле. Сообщение V. Скорость окисления изомерных *н*-нитрооктанов в связи с проблемой замещения при нитровании высокомолекулярных парафиновых углеводородов. Азингер, Гейзелер, Хоппе (Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkoh'enwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, V. Mitteilung. Oxydationsgeschwindigkeit der isomeren *n*-Nitrooctane, zugleich ein Beitrag zum Substitutionsproblem bei der Nitrierung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe. Asinger Friedrich, Geiseler Gerhard, Hoppe Manfred), Chem. Ber., 1957, **90**, № 1, 114—118 (нем.)

Скорость окисления изомерных *н*-нитропарафинов (ИН) до кетонов зависит от положения NO_2-группы. 2-нитрооктан (I) окисляется $KMnO_4$ в разб. водн. щелочи в 3 раза быстрее 4-нитрооктана (II) и в 2,5 раза быстрее 3-нитрооктана (III). Это может стать источником ошибок при определении методом окисления соотношения нитроизомеров в продуктах прямого нитрования парафинов, так как при неполном окислении смеси ИН содержание кетона-2 в продуктах окисления будет больше ожидаемого при данном составе исходной смеси ИН. Взаимодействием октанолов с $SOBr_2$ в присутствии пиридина (20 мин., —10°, затем нагревание до 90°) синтезированы 2,3- и 4-бромоктаны; т. кип. и выход в % соответственно: 86—87°/20 *мм*, 41,1°; 84—85°/20 *мм*, 44; 83,5—84,5, 44. Бромоктаны методом, описанным ранее (РЖХим, 1957, 11645), превращены в I—III (приведены выход в %, т. кип. в °C/*мм*): I, 57, 102—104/20; II, 56, 101—102/20; III, 55, 101—103/20. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 44408. А. Курсанова

71453. Зависимость реакционной способности функциональных групп в парафиновых углеводородах от их положения в молекуле. Сообщение VI. Реакционная способность карбонильной группы и растворимость семикарбазонов в зависимости от положения карбонильной группы; проблема замещения в ряду парафиновых углеводородов. Азингер, Гейзелер, Лауэ (Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel. VI. Über die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe und über die Löslichkeit der Semicarbazone in abhängigkeit von der Stellung der Carbonylgruppe, zugleich ein Beitrag zum Substitutionsproblem bei den Paraffinkohlenwasserstoffen. Asinger Friedrich, Geiseler Gerhard, Laue Paul), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 485—494 (нем.)

Изучена реакционная способность изомерных *н*-октанкарбонильных соединений: октаналя (I), октанона-2 (II), октанона-3 (III), октанона-4 (IV) на примере р-ции I — IV с NH_2OH и семикарбазидом (V) при —18 — +6° и начальной конц-ии реагентов 0,025 *моля/л*; р-ция проводилась в буферном р-ре 2 молей пиридина (VI) и 0,5 моля VI · HCl в 1 *л* CH_3OH. Относительные скорости р-ции II, III и IV с NH_2OH 6 : 2,2 : 1, а с V — 4 : 1,2 : 1. Р-ция протекает по второму порядку. Присоединение NH_2OH и V к группе CO является стадией, определяющей скорость р-ции. $E_{акт}$ (*ккал*), lg A, ΔS для образования оксимов (ОК) и семикарбазонов (СК) I — IV соответственно равны: ОК **I**, 18,17, 14,07, 3,8, СК **I**, 16,24, 12,37, —3,9; ОК **II**, 6,35, 4,25, —41,1; СК **II**, 8,24, 5,47, —35,5; ОК **III**, 6,56, 3,96, 42,2; СК **III**, 6,37, 3,53, —44,3; ОК **IV**, 6,87, 3,84, —42,9; СК **IV**, 6,47, 3,49, —44,5. Небольшая величина ΔS для I указывает на несущественную роль р-рителя в р-ции с альдегидами в отличие от кетонов. Окисление I — IV по Байеру — Виллигеру надбензойной к-той (VII) в $CHCl_3$ при 20—40° протекает по второму порядку. Определяющей скорость ступенью является катализируемое к-тами присоединение VII к кетону с образованием перекиси, которая тотчас разлагается. При окислении I скоростью самораспада VII можно пренебречь. $E_{акт}$ (*ккал*) и lg A р-ции окисления соответственно равны: для **I** 10,00; 4,60; **II**, 14,40, 5,94; **III**, 13,60, 5,37; **IV** 13,75, 5,43. Изучена растворимость СК **I**, **II**, **III** и **IV** при 20° в *н*-гептане, циклогексане, C_6H_6, $CHCl_3$, эфире, этилацетате и водн. CH_3OH. Растворимость СК II значительно ниже, чем остальных, близких между собой. На основании полученных результатов авторы объясняют ошибочность эксперим. данных о предпочтительном замещении в положение 2 в парафинах. В действительности, заместитель распределяется статистически по всей молекуле, но образующиеся 2 замещ. соединения более реакционноспособны. Источниками ошибок при р-ции нитрирования и окисления являются: различные скорости окисления, с которыми изомерные нитропарафины переходят в кетоны; различие в скоростях образования СК изомерных кетонов; различие в растворимости изомерных СК. В. Якерсон

71454. Действие аммиака на галоидные алкилы. Аншо, Сотре, Амьель (Action de l'ammoniac sur les halogénures d'alcoyle. Henchoz Simone, m-lle, Sauterey Robert, Amiel Jean), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 9, 1203—1205 (франц.)

Изучено действие NH_3 на RX в абс. спирте при 40°. Р-ция 2-го порядка (приводятся R, k_{RBr} и k_{RCl} в 10^{-3} *л/моль/мин*): бензил, 32, 0,62; аллил, 11, 0,20; этил, 0,38, —; *н*-пропил, 0,20, —; *н*-бутил, 0,18, —; разветвленные и вторичные RX реагируют значительно медленнее. После превращения > 35% RX происходит частичное алкилирование образовавшегося амина. В присутствии воды наблюдается увеличение *k*. А. Савицкий

71455. Относительная реакционная способность бромметилциклоалканов с обычными циклами. Ройалс, Нил (Relative reactivities of the common ring bromomethylcycloalkanes. Royals E. Earl, Neal Arthur H.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1448—1457 (англ.)

Для определения влияния структуры цикла на скорость замещения по механизму S_N2 были синтезированы бромметилциклоалканы (БЦ) с различными циклами и исследована р-ция обмена с натрийтиофенолятом. Бромметилциклопентан (I), бромметилциклогексан (II) и бромметилциклогептан (III) были приготовлены из циклоалкилкарбинолов и PBr_3, а также бромированием Ag-солей циклоалкилуксусных к-т (Hunsdiecker, Ber., 1942, **75**, 291). С помощью ИК-спектров показано, что р-ция циклопентилкарбинола с PBr_3 дает продукт, содержащий 20% циклогексилкарбинола; циклогексил- и циклогептилкарбинолы не подвергаются перегруппировке. Р-ция Хунсдикера дает чистые БЦ с умеренными выходами. Кинетич. измерения для р-ции обмена БЦ с натрийтиофенолятом были сделаны в абс. C_2H_5OH при 35, 40, 45, 50°. Скорость выражается ур-нием второго порядка. Установлен следующий порядок реактивностей БЦ с натрийтиофенолятом (в скобках даны относительные значения k_2 при 35°): III (2,95) > *изо*-C_3H_7 (1,05) > I (1,0). Авторы объясняют различия в реактивностях структурными факторами. Циклопентанкарбоновая к-та приготовлена р-цией Гриньяра из циклопентилбромида, выход 64—73%, т. кип. 79—80°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4533. Из I восстановлением $LiAlH_4$ получен циклопентилкарбинол (IV), выход 90%, т. кип. 150—167°, $n^{20}D$ 1,4554. Из IV и PBr_3 синтезирован I, выход 65%, т. кип. 53—54,5°/14 *мм*,

XUM

$n^{22}D$ 1,4866—1,4869. Из I и диэтилмалоната при действии Na в CH_3OH получен сырой диэтилциклопентилмалонат. Из него путем гидролиза NaOH и декарбоксилирования получилась циклопентилуксусная к-та (V), выход 61%, т. кип. 120—135°/21 *мм*, $n^{25}D$ 1,4505; амид, т. пл. 144—145°. Из Ag-соли V при действии Br_2 в CCl_4 синтезирован бромметилциклопентан, выход 43%, т. кип. 66,5—70°/26 *мм*, $n^{27}D$ 1,4843. Аналогично получены (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $nD(t°)$): циклогексилкарбинол, 95, 88—91/20, 1,4637—1,4646 (20); бромметилциклогексан, 47, 78—83/23, 1,4906 (25); циклогексилуксусная к-та, 68, 108—110/3, амид, т. пл. 165—166°; II, 58, 78,5/19, 1,4877 (28); циклогептилбромид, 92, 79—80/12, 1,5025 (24); циклогептилкарбоновая к-та, 53, 133—135/9, 1,4730 (27); циклогептилкарбинол, 74, 79—82/4, 1,4748 (28); III, 60, 77—82/6, 1,4967 (28). Циклогептанон (VI) получен по ранее описанному методу (Blicke и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2924), т. кип. 177—182°/746 *мм*, $n^{20}D$ 1,4593—1,4633; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 146—147°. VI превращен в циклогептанол, выход 89%, т. кип. 80,5°/11 *мм*, $n^{28}D$ 1,4750—1,4762. Из VI и $CH_2CNCO_2C_2H_5$ приготовлен этиловый эфир циклогептилиденциануксусной к-ты (VII), выход 74%, т. кип. 145—146°/3 *мм*, $n^{28}D$ 1,4974—1,4982. Гидрированием VII на PtO_2 получен этиловый эфир циклогептилуксусной к-ты (VIII, IX — к-та), выход 90%, т. кип. 134—139°/3 *мм*, $n^{28}D$ 1,4650. После омыления VIII NaOH и декарбоксилирования получена IX, выход 77%, т. кип. 118—122°/2 *мм*, т. пл. 146—147° (из этилацетата), $n^{35}D$ 1,4676. При действии Br_2 на Ag-соль IX образовался бромметилциклогептан, т. кип. 84—84,5°/7 *мм*, $n^{27}D$ 1,4966—1,4980. Алкилфенилсульфиды $RCH_2SC_6H_5$ синтезированы путем смешения алкилбромидов и натрийтиофенолята в абс. этаноле. Для различных R приведены последовательно выход в %, т. кип. в °С/*мм* и $n^{25}D$: R = изопропил, 86, 103—104,5/11, 1,5410; циклопентил, 85, 131,5—132,5/5, 1,5638; циклогексил, 94, 151—152/7, 1,5592; циклогептил, 87, 158—162/5—6, 1,5628. А. Ясников

71456. Реакционная способность галоидов. VIII. 2-галоидофураны. Манли, Амстуц (Halogen reactivities. VIII. 2-halofurans. Manly Donald G., Amstutz E. D.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 2, 133—134 (англ.)

Изучена кинетика р-ции пиперидина с 2-хлор-, 2-бром- и 2-йодфураном (I—III), 5-метил-2-йодфураном (IV) и 5-хлор-2-фуроилпиперидидом (V) и вычислены значения энергии активации (в *ккал*), энтропии активации (в энтр. ед.) и lg *PZ*: I, 21,89, —42,1, 7,8; II, 21,69, —39,1, 8,4; III, 30,85, —18,8, 12,9; IV, 26,65, —29,1, 10,6; V, 17,22, —37,1, —. Исследованные соединения несколько более реакционноспособны, чем аналогичные производные бензола, по-видимому, за счет влияния кислорода. Для объяснения аномального поведения III авторы выдвигают предположение об изменении механизма р-ции в случае III: р-ция идет в несколько стадий и первоначальной стадией является присоединение пиперидина в положение 2,5. V получен р-цией пиперидина с 5-хлор-2-фуроилхлоридом в эфире; выход V 89%, т. кип. 137—139°/3 *мм*. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 30452. Г. Балуева

71457. Теория механизмов реакций: об оценке потенциальных барьеров при изучении реакционной способности азотсодержащих гетероциклов. Шальве (Théorie des mécanismes des réactions: sur l'estimation des barrières de potentiel intervenant dans l'étude de la réactivité chimique des aza-dérivés des acènes. Chalvet Odilon), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 8, 1043—1045 (франц.)

Рассчитаны двумя методами потенциалы активации для радикальных замещений в разных положениях азотсодержащих гетероциклов (пиридин, хинолин, изохинолин, 1- и 2-азаантрацен, акридин). В первом методе предлагается существование активного комплекса с двухэлектронной связью между атакующим агентом X и атомом углерода (Wheland, J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 900), во втором методе предполагается гиперконъюгация X с ароматич. кольцом (РЖХим, 1956, 46005). Оба метода приводят в большинстве случаев к одинаковым выводам об относительной реакционной способности азотсодержащих гетероциклов. Однако совпадение результатов оказывается менее удовлетворительным, чем в случае углеводородов (ср. РЖХим, 1957, 7513). А. Савицкий

71458. Аллилмагнийбромид как селективный нуклеофильный реагент по отношению к ароматическим аза-гетероциклам. Гилман, Эйш, Содди (Allylmagnesium bromide as a selective nucleophile toward aza-aromatic heterocycles. Gilman Henry, Eisch John, Soddy Theodore), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1245—1249 (англ.)

Для оценки относительной реакционной способности (РС) ароматич. аза-гетероциклов (АГ) изучено их взаимодействие с $CH_2{=}CHCH_2MgBr$ (I) в строго идентичных условиях. Р-ция АГ с C_4H_9Li (II) непригодна для указанной цели из-за слишком большой скорости и неселективности. Из C_5H_5N (III) и I образуется 4-аллилпиридин (IV), из хинолина (V) — 2-аллилхинолин (VI), изохинолин (VII) дает 1-аллилизохинолин (VIII), фенантридин (IX) — 6-аллил-5,6-дигидрофенантридин (X), N-бензилиденанилин (взят как ациклич. модель IX) (XI) превращается в α-аллилпроизводное (XII), акридин (XIII) — в 9-аллилакридан (XIV) и хиноксалин (XV) — в 2,3-диаллил-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин (XVI). Строение полученных соединений установлено р-циями расщепления, по ИК-спектрам и встречными синтезами. Найден следующий ряд РС: III ≪ V ≃ VII < IX ≃ IX ≃ XIII < XV. Механизм р-ции (рассмотрен на примере III) предполагает нуклеофильную атаку $CH_2{=}CHCH_2^-$ по методу миним. электронной плотности в АГ (положения 2- и 4-III), чему способствует комплексообразование III с I (по N), облегчающее также гетеролиз связи Mg—C в I. Различие РС ароматич. АГ связывают с различием энергии локализации электронов (соответственно энергии активации), необходимой для перевода АГ в переходное состояние, совпадающее (геометрически) с состоянием дигидропроизводного (ДП) АГ. Соответственно различие в РС сводится к различной стабильности ДП: РС параллельна возрастанию устойчивости ДП. В случае III образование IV, а не 2-аллилпиридина (XVII), связывают с большей устойчивостью 1,4-ДП III по сравнению с 1,2-ДП. Дано также объяснение различию РС и ориентации I и II. Р-цию I с АГ проводят, прибавляя к 0,175 моля АГ в 100 *мл* эфира (в атмосфере N_2), 0,230 моля ~1 *M* эфир. р-ра I (для XV 0,460 моля I). Смесь кипятят 18 час., разлагают насыщ. р-ром NH_4Cl и продукт р-ции (в эфир. слое) очищают вакуум-перегонкой. В случае XIII отфильтровывают XIV, трудно растворимый в эфире. Характеристика полученных соединений (приведены выход в %, т. кип. в °С, $n^{25}D$, d_4^{20}, т. пл. пикрата в °С): IV, 9 (регенерировано 70% III), 84—89/11 и 186—188/730, 1,5170, —, 167,5—168,5; VI, 56, 119—121/4, 1,5920, 1,0385, 150—151; VIII, 57, 95—100/0,5, 1,5701, 1,0308, 215—216; X, 78, 174—177/3,6, —, —, т. пл. 64,5—66% (из петр. эф.), —; XII, 80, 146—148/2,9, 1,5920, 1,0224; XIV, 81, —, —, —, т. пл. 115—116°, —; (из петр. эф.), —; XVI, 86, 142—143/1,8, 1,5855, 1,0301 —. Пикраты X и XIV — красного цвета, изменяются при кристаллизации. Строение IV установлено гидрированием (Pt, в сп., ~20°) до 4-пропилпиридина, идентифицированного в виде пикрата, т. пл. 128,0—129,5° (из воды и этилацетата). Для синтеза XVII (новое соединение) к 0,230 моля I в 225 *мл* эфира прибав-

ляют (< 0°) 0,220 моля 2-бромпиридина в 125 *мл* эфира, размешивают 12 час. и обрабатывают, как обычно, выход 41%, т. кип. 63—65°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5190; пикрат, т. пл. 118,5—120° (из 95%-ного сп.). Аналогично **IV** гидрируют **VI** 2-пропилхинолина (пикрат, т. пл. 162—163°), синтезированного также из **V** и C_3H_7Li. Для доказательства положения C_3H_5-группы в **X** и **XIV** их окисляют $K_2Cr_2O_7$ в лед. CH_3COOH (нагревание 1,5 часа) соответственно до (5H)-фенантриданона-6, т. пл. 291—293° (из CH_3COOH), и акриданона-9, т. пл. 356—358° (из сп.). А. Точилкин

71459. Некопланарность нитрогруппы и скорость электрофильного замещения для нитромезитилена. Иллуминати (Non-coplanarity of the nitro group and rate of electrophilic substitution in nitromesitylene. Illuminati G.), Nature, 1957, **179**, № 4563, 780 (англ.)

Сообщается, что введение нитрогруппы в мезитилен приводит к резкому уменьшению реакционной способности в р-циях электрофильного замещения (бромирование). Высказываются критич. замечания по поводу существующего мнения об отсутствии падения реакционной способности нитромезитиленов из-за некопланарности заместителей (Baddeley, Nature, 1939, **144**, 444). Г. Балуева

71460. Реакционная способность карбонильной группы и дегидратирующая активность производных изатина. II (Предварительное сообщение). Джованнини, Портман, Йёль, Шнидер, Кнехт, Цен-Руффинен (La réactivité du groupement carbonyle et l'activité déshydrogénasique des composés de la série de l'isatine. II. Note préliminaire. Giovannini E., Portmann P., Jöhl A., Schnyder K., Knecht B., Zen-Ruffinen H. P.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 249—255 (франц.)

Для сравнения дегидратирующей способности (ДС) производных изатина (I) был синтезирован ряд моно- и дизамещ. **I**. Их ДС определяли по обесцвечиванию стандартного р-ра, содержащего 2 *г* *dl*-аланина, 0,3737 *г* метиленовой сини и 10 *мл* лед. CH_3COOH в 100 *мл* р-ра (Langenbeck, Helv. chim. acta, 1948, **31**, 1373). Ниже перечисляются заместитель в **I**, т. пл. °С, ДС, (принимая ДС **I** равной 100): 4-метил, 190—192, <0,75; 5-метил, 186—187, 95; 6-метил, 190—191, 61; 7-метил, 266, 161; 4-хлор, 259—260, 8,8; 5-хлор, 251—253, 131; 6-хлор, 263, —; 7-хлор, 188—190, 159; 4-нитро, 245°, < 1,1; 5-нитро, 253, 88; 6-нитро, 288—290, 123; 7-нитро, 237°, 119; 4-амино, 254—255, < 1,1; 5-амино, > 330, 80; 7-амино, до 330° не плавится и не разлагается, 96; 4-окси, т. разл. > 260°, 13,7; 5-окси, т. разл. < 290°, 111; 6-окси т. разл. <325°, 7,8; 5-метокси, 201—202, 114; 6-метокси, 229—230, 14,4; 7-метокси, 240—242, 147; 4-карбокси, 285, 3300; 5-карбокси, 295°, 150; 6-карбокси, 328—330, 178; 7-карбокси, 277, 156; 4-сульфокислота, т. разл. > 183°, 250; 5-сульфокислота, 145—147, 52; 6-сульфокислота, т. разл. <290°, 67; 7-сульфокислота, т. разл. <350°, 52; 4,6-диметил, 241—243, <1,1; 4,7-диметил, —, <1,1; 5,6-диметил, 212—213, 50; 4-метил-7-карбокси, 258—260, <1,1; 7-метил-4-карбокси, 295, 3300; 4,7-дикарбокси, 303—305, 1430; 4,7-дихлор, 246, 11,2; 5,6-диокси, т. разл. >290°, 4,3; 5-хлор-6-окси, 284—286, 4,2; 5,6-диметокси, 252, 13,3; 5,6-метилендиокси, 284, 16,6. Все заместители в положении 4 оказывают значительное влияние на ДС **I**; COOH, SO_3H заметно усиливают ее, а CH_3, Cl, NO_2, NH_2 и другие резко ослабляют ее. Те же самые заместители в других положениях почти никакого влияния на ДС **I** не оказывают, за исключением OH- и CH_3O-групп в положении 6, которые заметно уменьшают ДС **I**. CH_3 в положении 4 и у моно- и у дизамещ. **I** всегда вызывает понижение ДС **I** даже в присутствии активирующей COOH-группы (напр. в положении 7). При наличии двух активирующих радикалов их общее влияние на ДС не является простой суммой ДС каждого заместителя. Для исследования влияния пространственных факторов затруднения на ДС аланин был заменен гликоколем. Во всех случаях ДС **I** по отношению к гликоколю больше, чем к аланину, но и в этом случае ДС 4-метилзамещ. значительно ниже, чем у остальных изомеров. Предыдущее сообщение см. Helv. chim. acta, 1948, **31**, 1361. В. Райгородская

71461. Исследование образования и превращений эфиров. X. Структурные факторы подвижности функции моноалкил (моноарил)-фосфатов. Щербюлье, Рабинович (Recherches sur la formation et les transformations des esters. X. Facteurs structuraux de labilisation alcaline de fonctions monoalcoyl (monoaryl)-phosphoriques. Cherbuliez Emile, Rabinowitz J.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 6, 1844—1855 (франц.; рез. англ.)

С целью выяснения влияния структурных факторов на гидролитич. стойкость моноэфиров фосфорной к-ты в условиях различного pH, исследован гидролиз ряда производных фосфорной к-ты, относящихся к следующим типам: $CH_3(CH_2)_nOPO_3H_2$ (**I**), $H_2N(CH_2)_nOPO_3H_2$ (**II**), $RHN(CH_2)_nOPO_3H_2$ (**III**), $RCH_2OPO_3H_2$ (**IV**), $RCH_2CH_2OPO_3H_2$ (**V**), *o*-$RC_6H_4OPO_3H_2$ (**VI**). Скорость р-ции охарактеризована полупериодом гидролиза ($\tau/2$); определения были проведены при 100° в среде HCl (1 н.) при pH 4,5 и в среде NaOH (1 н.). Для **I** ($n = 1$) $\tau/2$ равно 46 час., по мере увеличения n оно возрастает, достигая максимума при $n = 3$, и затем несколько падает. Аналогичная, но более слабо выраженная зависимость имеет место при pH 4,5. В щел. среде, вследствие чрезвычайной медленности гидролиза, влияние строения определить не удалось. Введение аминогруппы, т. е. переход к **II**, вызывает повышение скорости гидролиза в щел. и в слабокислой средах; в присутствии HCl этот эффект выражен лишь для $n = 2$. Ацилирование или бензоилирование NH_2-группы приводит к дальнейшему повышению скорости (при $n = 2$), но с увеличением расстояния между аминогруппой и фосфором этот эффект исчезает. Для **III** ($R = C_6H_5CH_2O$, $n = 2$) $\tau/2$ равно 63 часа. **IV** и **V** (R в обоих случаях COOH или CN) в кислой среде и при pH 4,5 гидролизуются со скоростью, найденной для соответствующих **II**. В щел. среде гидролиз **IV** и **V** резко ускоряется; порядок ускоряющего влияния: COOH < $CONHC_6H_5$ < < CN. Этот же порядок соблюдается для **VI**. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения возможности объяснения малой гидролитич. стойкости фосфопептидов в щел. среде. $C_6H_5NHCOCH_2CH_2OPO_3Ba$ получен из Ba-соли карбоксиэтилфосфата (0,01 моля) переводом ее в к-ту и последующим нагреванием сначала с 6 *мл* $SOCl_2$ (3 часа, 50°), затем с $C_6H_5NH_2$, выход 6,8%, соль содержит 4 молекулы кристаллизационной воды. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 66187. Г. Балуева

71462. Реакционная способность O-ацилглюкозилгалогенидов. Часть V. Катализированный и некатализированный сольволиз 1,2-*транс*-2-O-ацетилглюкозилгалогенидов. Матток, Филлипс (The reactivity of the O-acylglycosyl halides. Part V. The catalysed and uncatalysed solvolysis of 1 : 2-*trans*-2-O-acetylglycosyl halides. Mattok G. L., Phillips G. O.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 268—275 (англ.)

Измерена скорость сольволиза тетра-O-ацетил-β-D-глюкозилхлорида-1 (**I**) в водн. ацетоне и в смеси CH_3OH-ацетон при различных конц-иях ацетона. В обоих случаях энергия активации возрастает по мере уменьшения содержания ацетона. Кинетически р-ция следует первому порядку; константа скорости р-ции (k) связана с величиной ионизирующей силы р-рителя (Y) соотношением: $\lg k = mY + \lg k_0$, где

ХИМ

$m = 0{,}5$ и $\lg k_0 = -2{,}74$. Присутствие ионов OH^- не влияет на скорость сольволиза I. Продуктом р-ции в водн. среде является 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-глюкоза, а в CH_3OH — метил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-глюкозид. Добавление $HgCl_2$ значительно ускоряет сольволиз I во всех изученных р-рителях; в этом случае р-ция кинетически второго порядка. Каталитич. действие $HgCl_2$ показано также на р-ции метанолиза тетра-О-ацетил-α-D-маннозилхлорида-1 (II). Полученные результаты показывают, что *транс*-глюкозиды, так же как

A O–CCH₃

и ранее изученные *цис*-изомеры, реагируют по механизму S_N1. Стадией, определяющей скорость, является удаление атома галоида с образованием промежуточного циклич. иона типа (*A*), так как в р-ции сольволиза I принимает участие 2-ацетильная группа. Сольволиз *цис*-изомеров протекает с меньшей скоростью, так как в случае *цис*-изомеров не происходит образования циклич. иона. Сопоставление скоростей метанолиза двух *транс*-соединений I и II (отношение скоростей 380 : 1) указывает также на существенное влияние на скорость р-ции пространственных факторов. Часть IV см. РЖХим, 1957, 57586. Г. Балуева

71463. Нейтральный и кислый гидролиз этилового эфира дибромуксусной кислоты в смесях ацетон-вода. Хорняк, Эймис (The neutral and acid hydrolysis of ethyl dibromoacetate in acetone-water solvents. Hornyak Frederick N., Amis Edward S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2079—2081 (англ.)

При нескольких т-рах измерена скорость нейтр. и кислого гидролиза этилового эфира дибромуксусной к-ты (I) в смесях вода-ацетон различного состава. Нейтр. гидролиз I протекает чрезвычайно медленно; при глубине превращения 8% и более, образовавшаяся $CHBr_2COOH$ вызывает отклонения р-ции от первого порядка. Кинетика кислого гидролиза строго псевдомономолекулярна. В обоих случаях константа скорости р-ции значительно меняется с изменением состава р-рителя. Для нейтр. гидролиза энергия активации (E) и предэкспоненциальный множитель ($\lg Z$) возрастают по мере увеличения конц-ии ацетона в смеси. В случае кислого гидролиза E имеет миним. значение при конц-ии ацетона ~45 вес. %; величина $\lg Z$ возрастает по мере возрастания E. Г. Балуева

71464. Скорость ацетолиза *цис*- и *транс*-2-нитроксициклогексил-*п*-бромбензолсульфоната и *п*-толуолсульфоната. Кристол, Францус (Rates of acetolysis of *cis*- and *trans*-2-nitroxycyclohexyl *p*-bromobenzenesulfonates and *p*-toluenesulfonates. Cristol Stanley J., Franzus Boris), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 10, 2488—2489 (англ.)

Определены константы скорости сольволиза *цис*- и *транс*-изомерных 2-нитроксициклогексил-*п*-бромбензолсульфонатов (I) и 2-нитроксициклогексил-*п*-толуолсульфонатов (II) в CH_3COOH при 87,9°. Незначительная разница в скоростях р-ции для *цис*- и *транс*-изомеров указывает на отсутствие участия нитроксигрупп в процессе сольволиза. Взаимодействием на холоду (3,5 дня) *транс*-циклогександиолмононитрата и *п*-толуолсульфохлорида в пиридине получен *транс*-II, т. пл. 84,0—84,3° (из циклогексана). Аналогично с *п*-бромбензолсульфохлоридом получен *транс*-I, т. пл. 89,6—90,3°. Смесь 13,0 *г* 1,2-циклогександиолмоноацетата и 6,43 *г* диацетата (III) в 40 *мл* $CHCl_3$ на холоду (от −25° до −7°) добавляют по каплям к смеси 10,7 *мл* 98%-ной HNO_3 (d 1,50) и 50 *мл* 96%-ной H_2SO_4. После разбавления ледяной водой из хлороформного слоя выделено 16,7 *г* смеси III и *цис*-2-ацетоксициклогексилнитрата (58%). Гидролиз этой смеси 1,4 *М* NaOH в 75%-ном спирте дал с выходом 54% *цис*-1,2-циклогександиолмононитрат (IV), т. кип. 63—63,2°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4787. Из IV, аналогично *транс*-изомерам, получены *цис*-II, т. пл. 74,5—75,2° (из циклогексана), и *цис*-I, т. пл. 94—94,5° (из циклогексана). Г. Балуева

71465. Механизм реакции между бензоатом эстрадиола и сильно основной анионообменной смолой в метаноле и этаноле. Шёстрём, Нюкянен (Reaction mechanism between estradiol benzoate and a strongly basic anion exchange resin in methanol and ethanol. Sjöström Eero, Nykänen Lalli), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1321—1322 (англ.)

При пропускании бензоата эстрадиола (I) в метаноле или этаноле через сильно основную анионообменную смолу дауэкс 1 (ср. РЖХимБХ, 1957, 16106) I полностью омыляется анионитом и эстрадиол (II) адсорбируется им, а бензойная к-та превращается в метилбензоат или соответственно в этилбензоат. Авторы объясняют такое течение процесса тем, что при промывании спиртом OH-ионы анионита замещаются первоначально на алкоксильные ионы: $ROH + OH^- \rightarrow RO^- + H_2O$ (р-ция а). Затем при прохождении I происходит его превращение в II и алкилбензоат: $R_sOR + C_6H_5COOR' \rightarrow R_s + [C_6H_5C(OR')(OR)(O^-)] \xrightarrow{ROH} R_s^+(C_6H_5(C(OH^+R')(OR)(O^-)] + RO^- \rightarrow R_sOR + C_6H_5COOR + R'OH$ (a') и далее $R_sOR + R'OH \rightarrow R_sOR' + ROH$ (a'), где R_s^+ — катион смолы, R — алкильный радикал, а R'OH — эстрадиол. Р-ция a' может быть рассмотрена как р-ция алкоголиза. После омыления эстрадиол адсорбируется смолой с образованием спирта ROH (стадия a"). Если р-ритель содержит воду, то равновесие в р-ции a" будет сдвинуто так, что не все OH-ионы будут замещены на алкоксильные ионы, и омыление I даст частично бензойную к-ту. Таким образом, от равновесия в р-ции „a" зависит, будет ли идти алкоголиз или гидролиз I на смоле. В. Титов

71466. Доказательства образования π-комплекса из данных по изотопному эффекту растворителя на скорость гидратации олефинов. Перли, Тафт (Evidence of π-complex formation from the solvent isotope effect on the rate of hydration of olefins. Purlee E. Lee, Taft Robert W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 22, 5807—5810 (англ.)

Исследовано влияние конц-ии D_2O в смеси $D_2O - H_2O$ на скорость гидратации газообразного 2-метилбутена-2 (I) в присутствии 0,973 *М* HNO_3 при 30° и 1-метилциклопентена-1 (II) в присутствии 0,0909 *М* HNO_3 при 35,2°. Отношение $k_n : k_H$ (k_n — константа скорости р-ции в смеси $D_2O - H_2O$, содержащей n мол. долей D_2O, k_H — то же в H_2O, не содержащей избытка D_2O) при изменении n от 0,25—0,3 до 0,96 мол. долей изменяется в случае I в пределах от 0,97 до 0,86, в случае II — 0,99 до 1,16. Изменения $k_n : k_H$ подчиняются ур-нию Бутлера, полученному при допущении $f_{H^\bullet} \cdot f_S / f_{\ne} = \text{const}$ (f_S и $f_{H^\bullet}$ — коэф. активности олефина и переходного состояния) и в предположении, что лимитирует р-цию стадия мономолекулярного превращения протонированной молекулы олефина (SH^+), причем отношение констант скорости превращения SH^+ и SD^+ не зависит от состава смеси $D_2O - H_2O$. Выполнение ур-ния Бутлера и отсутствие обмена между I и D_2O за время полупериода р-ции при гидратации в воде, содержащей 50% D_2O, рассматриваются как доказательства того, что первой стадией р-ции является обратимое образование π-комплекса. Отношение $k_D : k_H$ (k_D — значение константы скорости р-ции в 100%-ной D_2O) в случае I

составляет 0,82, в случае **II** 1,08. Близость значений $k_D : k_H$ к единице объясняется тем, что константа равновесия образования π-комплекса в D_2O в два раза больше константы протонирования в H_2O, а скорость изомеризации комплекса SD^+ в два раза меньше скорости изомеризации SH^+. Отсутствие обмена **I** с D_2O во время р-ции установлено сравнением ИК-спектра непрореагировавшего **I** со спектрами чистого **I** и дейтерированного **I**, полученного встряхиванием олефина с подкисленной D_2O при 50° в течение длительного периода. Значения k_n для **II** вычислены из данных по скорости дегидратации 1-метил-1-циклопентанола. И. Моисеев

71467. Реакция изобутиламина с азотистой кислотой. π-Комплекс и мостиковый протониевый ион. Каннелл, Тафт (The reaction of isobutylamine with nitrous acid. π-Complex and the bridged-protonium ion. Cannell Lawrence G., Taft Robert W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 22, 5812—5817 (англ.)

Реакция изобутиламина (**I**) с HNO_2 при 38 и 99° и $pH > 3$ протекает с образованием *трет*-C_4H_9OH (**II**), *втор*-C_4H_9OH (**III**) и изо-C_4H_9OH, бутена-1, *цис*- и *транс*-бутенов-2 и изобутилена (**IV**). Выход спиртов не изменяется при повышении т-ры от 38 до 99°, а выход олефинов возрастает с 11 до 21%. Соотношение между образующимися олефинами мало меняется с т-рой, отношение **II** : **III** составляет при 38° 71 : 19, при 99° 60 : 30. При проведении р-ции в воде, содержащей 54% D_2O, образующийся **II** содержит менее 2% дейтерированного **II** (**II** — D). Предполагается, что взаимодействие **I** с HNO_2 приводит к образованию положительно

$$[(CH_3)_2C \overset{H}{—} CH_2]^+_{V}\ ;\ [(CH_3)_2C{=}CH_2 \cdot H]^+_{VI}\ ;\ [H(CH_3)_2C — CH_2 \cdot CH_3]^+_{VII}$$

заряженного иона (**V**), в котором третичный H находится между двумя C-атомами, с которыми он связан за счет перекрывания 1s-орбиты протона с sp^3-гибридной орбитой одного или обоих атомов C (мостиковый протониевый ион). Предполагается, что в **V** протон связан значительно прочнее, чем в постулированном для объяснения кинетич. закономерностей гидратации олефинов π-комплексе (**VI**), в котором 1 s-орбита протона перекрывается с π-орбитой двойной связи C—C и олефин сохраняет свою структуру, копланарную относительно атомов C. Этим объясняется отсутствие H—D обмена между **V** и D_2O в ходе образования **II**, а также то, что **V**, в отличие от **VI**, лишь частично распадается с образованием **IV**, и главным образом превращается в $C(CH_3)_3^+$, из которого образуется **II**. Для объяснения образования *втор*-бутильных продуктов предполагается существование промежуточного катиона или переходного состояния (**VII**). Из полученных данных по изменению состава продуктов р-ции с повышением т-ры вычислено, что энергия активации для миграции H ниже, чем для миграции CH_3-группы на 2,5 *ккал*, а энтропия активации последнего процесса выше на 5 *кал/град*. Высказано предположение, что H—D обмен олефина и спирта с р-рителем протекает через равновесные превращения олефин ⇄ π-комплекс ⇄ карбониевый ион, а не через непосредственный обмен карбониевого иона в результате какого-либо независимого процесса. Ср. РЖХим, 1957, 47343. И. Моисеев

71468. Кинетика и механизм присоединения к олефиновым соединениям. Часть IV. Перегруппировка, сопровождающая присоединение хлорноватистой кислоты к 3-хлор-2-метилпропену-1. Баллингер, Де-ла-Мар (The kinetics and mechanisms of addition to olefinic substances. Part IV. Rearrangement accompanying addition of hypochlorous acid to 3-chloro-2-methylpropene. Ballinger P., de la Mare P. B. D.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1481—1488 (англ.)

В результате присоединения HOCl к 3-хлор-2-метилпропену-1 (**I**) в водн. р-ре, содержащем каталитич. добавки $HClO_4$, образуются 1,3-дихлор-2-метилпропанол-2 (**II**) (главный продукт) и небольшие кол-ва 2,3-дихлор-2-метилпропанола-1 (**III**). Путем метки **I** изотопом Cl^{36} в положение 3 и измерения уд. активности 1-хлор-2,3-эпокси-2-метилпропана, полученного при гидролизе **III**, показано, что 38% 2-Cl-атомов **III** переходит от $C_{(3)}$ исходного **I**. Авторы считают, что р-ция

$$CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl^* \xrightarrow{ClOH_2^+} \text{ион} \xrightarrow{H_2O} HOCH_2C(Cl)(CH_3)CH_2Cl^*\ (III);\quad \xrightarrow{H_2O} (ClCH_2)(CH_3)C(OH)CH_2Cl^*\ (II);\quad \xrightarrow{A} IV \xrightarrow{H_2O} (ClCH_2)(CH_3)C(Cl^*)CH_2OH\ (III)$$

проходит в основном через промежуточное образование устойчивого в р-ре симметричного иона карбония (**IV**) (ср. РЖХим, 1956, 57893, 61390) по главному направлению *A* (см. схему). Для синтеза **III** р-цией метакриловой к-ты (127 *г*) с Cl_2 в CCl_4 в присутствии $SnCl_4$ получена α,β-дихлор-α-метилпропионовая к-та (**V**), выход 160 *г*, т. кип. 110°/4 *мм*, т. пл. 23—24°, $n^{25}D$ 1,4670, d_4^{25} 1,3629, S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 140°. **V** (136 *г*) кипятят с SO_2Cl_2 и полученный хлорангидрид (98 *г*, т. кип. 46,5°/11,5 *мм*) восстанавливают $LiAlH_4$, получают **III**, выход 58 *г*, т. кип. 70°/9 *мм*, 180°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,4746, d_4^{25} 1,2680; 3,5-динитробензоат, т. пл. 104°. Часть III см. РЖХим, 1957, 26641. Ю. Сорокин

71469. О правиле В. В. Марковникова относительно присоединения галоидоводородных кислот к несимметрично замещенным этиленам. Батуев М. И., Ж. общ. химии, 1957, № 4, 876—881

На основании сравнения симметричных и антисимметричных колебаний в пропилене, этилене, метилацетилене, ацетилене и парафинах автор приходит к выводу, что осуществление правила Марковникова В. В. (ПМ) в р-циях присоединения галоидоводородных к-т к несимметрично замещ. этиленам не обусловлено наличием в последних эффекта σ,π-сопряжения, гиперконъюгации первого порядка эффектов $+T$ и $-M$, наложения соответствующих неполярных и полярных структур и т. п., поскольку гипотеза об этих эффектах отвергается физ. экспериментом. Осуществление ПМ обусловлено определенным, крайне неравномерным распределением электронной плотности по связи в несимметрично замещ. этиленах как динамич. равновесных системах атомов и протекает по определенным этапам во времени. Наблюдаемая аномалия в присоединении галоидоводородных к-т к аллилхлориду при низких т-рах вызвана наличием у последнего поворотной изомерии (преобладание при низких т-рах *цис*-изомера). К. Вацуро

71470. Присоединение бромистого водорода к метиленциклоалканам. Трейнем, Паскуаль (Additions of hydrogen bromide to methylenecycloalkanes. Traynham James G., Pascual O. S.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1362—1365 (англ.)

Изучено ионное и радикальное присоединение HBr к метиленциклоалканам $\overline{(CH_2)_{n-1}\ C}{=}CH_2$ (**I**), где $n = 4—7$. По мнению авторов, промежуточное образование иона карбония $\overline{(CH_2)_{n-1}\ C}^+CH_3$ или радикала $\overline{(CH_2)_{n-1}\ C}\cdot CH_2Br$ энергетически должно быть менее

ХИМ

выгодно при $n = 4$ или 6 вследствие напряжений в кольце и более выгодно при $n = 5$ или 7. Однако эксперим. данные показывают, что этот эффект незначителен. При ионной р-ции во всех случаях происходит образование третичного бромида, продуктом фотохим. присоединения во всех случаях является первичный бромид. При взаимодействии HBr с метиленциклобутаном в качестве побочного продукта образуется 1,2-ди-

бром-2-метилбутан (II); кол-во II возрастает с увеличением избытка HBr. Образование II объясняется приведенной схемой. К смеси 1-метилциклоалканола (III) (1 моль) и безводн. пиридина (1,5 моля) добавляют при 0° 1,05 моля CH_3COCl, нагревают 3 часа при ~60°, разбавляют водой, экстрагируют петр. эфиром, перегоняют и получают циклоалкилацетат (IV) (указываются циклоалкил, выход IV в % и выход IV в %, считая на вступивший в р-цию III, т. кип. °C, d_4^{20}, $n^{20}D$): циклопентил, 7,6, 7,5, 155—156, 0,946, 1,4320, циклогексил, 18, 70; 178—179, 0,957, 1,4375; циклогептил, 23, 58, 110—110/40 *мм*. 1,032, 1,4528. Пиролиз IV производят при 450° в токе N_2 над пирексовой насадкой, экстрагируют петр. эфиром, выделяют I (приводятся n, выход I в % и выход I в %, считая на вступивший в р-цию IV, т. кип. в °C, d_4^{20}, $n^{20}D$): 5, 26, 69, 75—76, 0,778, 1,4310; 6 (смесь *эндо-* и *экзо-*изомеров), 32, 83, 108—109, 0,804, 1,4508; 7, 30, 72, 138—139, 0,823, 1,4609. Р-р 0,1 моля I в 50 *мл* лед. CH_3COOH насыщают сухим HBr (немного > 0,1 моля) при 5—10° в течение 2 час., перемешивают 8 час., выливают в воду, экстракцией петр. эфиром и перегонкой выделяют 1-бром-1-метилциклоалкан (перечисляются циклоалкил, выход бромида в %, т. кип. в °C/37—38 *мм*, d_4^{20}, $n^{20}D$): циклобутил, 61, 111—112 (760 *мм*), 1,319, 1,4695; циклопентил, 53, 56—57, 1,299, 1,4817; циклогексил, 65, 77—78, 1,250, 1,4865; циклогептил, 63, 101—102, 1,235, 1,4962. В случае I ($n = 4$) выделено, кроме того, < 0,1 *г* II и неидентифицированный продукт (V), т. кип. 76—77°, d_4^{20} 1,563; $n^{20}D$ 1,4582, мол. в. 153. При большом избытке HBr выходы II и V равны 28% и 5,6 *г*; при действии HBr на 6,2 *г* 1-бром-1-метилциклобутана получено 37% III и 1,5 *г* V. Через р-р 0,1 моля I в 50 *мл* петр. эфира в кварцевом сосуде при т-ре от —20 до —25° и освещении ртутной лампой пропускают ток сухого HBr 2 часа (выделяют бромметилциклоалкан (VI) (указываются n, выход VI в %, т. кип. °C/37—38 *мм*, d_4^{20}, $n^{20}D$): 4, 59, 123—124 (760 *мм*), 1,326, 1,4726; 5, 60, 71—72, 1,372, 1,481; 6, 71, 92—93, 1,283, 1,4928; 7, 61, 107—108, 1,253, 1,4989. А. Савицкий

71471. Присоединение оснований к 1,2-нафтину. Хёйсген, Цирнгибль (Addition von Basen an 1.2-Naphthin. Huisgen R., Zirngibl L.), Angew. Chem., 1957, 69, № 11, 389—390 (нем.)

Так как при взаимодействии 1-фторнафталина (I) с RLi (R = C_6H_5, *н*-C_4H_9, *трет*-C_4H_9) всегда образуются смеси 1- и 2-R-замещ. нафталина, авторы предполагают, что р-ция идет через промежуточные стадии образования 2-литийзамещ. I, отщепления от него элементов LiF и получения 1,2-дегидронафталина («1,2-нафтина») (II) с последующим присоединением R в положение 1 или 2 тройной связи II, причем при гидролизе получают смесь 1- и 2-R-замещ. нафталинов, а при карбоксилировании смесь 1- и 2-R-замещ. 1- и 2-нафтойных к-т. Аналогичная закономерность установлена для р-ций 1-хлорнафталина с Li-производными вторичных аминов R'_2NLi (R' = C_2H_5, *изо*-C_4H_9, циклопентан) в присутствии избытка соответствующего амина, в результате которых образуются смеси 1- и 2-аминонафталинов. Независимо от объемов и электронных свойств R и R' в реакционных смесях 1- и 2-изомеры содержатся во всех случаях в соотношении 35 : 65% (±2%), что указывает на известную экранированность α-положения нафталина. В. Райгородская

71472. Реакция галоидзамещенных нафталинов с пиперидидом лития. Хёйсген, Зауэр (Reaktion der Halogennaphthaline mit Lithium-piperidid. Huisgen R., Sauer J.), Angew. Chem., 1957, 69, № 11, 390 (нем.)

При кипячении 1- или 2-галоиднафталина (Iа и б) (галоид — Cl, Br, J) с пиперидидом лития (II) в присутствии пиперидина (III) и эфира образуется смесь N-(1-нафтил)-пиперидина (IVа) и N-(2-нафтил)-пиперидина (IVб) в соотношении 32,4 : 67,6%. Аналогичные результаты получены из Iа и Iб (X = F), если II и III взяты в эквимолекулярных соотношениях. В этих условиях р-ция протекает, по-видимому, через промежуточную стадию образования 1,2-дегидронафталина (V) (см. пред. реф.). Если же к р-ру 0,35 моля Iа (X = F) в 6 молях III и кипящем эфире прибавить 1,3 моля C_6H_5Li (8 час.), то образуется II и происходит р-ция прямого замещения с выходом IVа 84% и IVб 16%. При аналогичных условиях из Iб (X = F) получена смесь из 94% IVб и 6% IVа. Подобное течение р-ции наблюдалось авторами только для случая X = F при определенных пропорциях исходных компонентов. Изучение кинетики показывает, что р-ция прямого замещения у F-производных идет значительно быстрее, чем у остальных галоидзамещ. нафталина, вследствие чего этот механизм в определенных условиях может конкурировать с обычным течением р-ции через стадию образования V. В. Райгородская

71473. Гетеролитическое разложение ониевых соединений (дифенилгалоидониевые и трифенилоксониевые соли). Несмеянов А. Н., Макарова Л. Г., Толстая Т. П. (Heterolyticdecomposition of onium compounds (diphenyl halogenonium and triphenyloxonium salts). Nesmeyanov A. N., Makarova L. G., Tolstaya T. P.), Tetrahedron, 1957, 1, № 1/2, 145—157 (англ.)

Обзор. Библ. 29 назв.

71474. О механизме синтеза металлорганических соединений через двойные соли диазония. Реутов О. А. (Über den Mechanismus der Synthese metall-organischer Verbindungen mittels der Diazonium-doppelsalze. Reutow O. A.), Tetrahedron, 1957, 1, № 1/2, 67—74 (нем.)

Исследована кинетика разложения двойных солей типа *n*-$XC_6H_4SbCl_4 \cdot$ *n*-$JC_6H_4N_2Cl$ (I) порошком Fe в ацетоне с образованием диарилтрихлорстибинов $XC_6H_4(JC_6H_4)SbCl_3$. Заместители X повышают скорость р-ции в ряду $NO_2 < Cl < H < CH_3 < C_2H_5O$, а заместители V — в ряду $C_2H_5O < CH_3 < H$. Исследована устойчивость I в зависимости от характера заместителей X и J. Электроотрицательные заместители X и электроположительные заместители J повышают устойчивость I. Высказано предположение о том, что р-ция двойных диазониевых солей с порошком металла, приводящая к образованию металлорганич. соединений (р-ция Несмеянова), представляет собой гетеролитич. процесс. Рассмотрена связь между р-цией Несмеянова и р-цией Уотерса. Из резюме автора

71475. Механизмы реакций. XXII. Восстановление ионов карбония. Францен (Reaktionsmechanismen. XXII. Reduktion von Carboniumionen. Franzen Volker), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 7, 205—206 (нем.)

Основываясь на представлении, что ионы карбония являются окислителями и способны отщеплять гидрид-

ионы (H^-) от органич. молекул, автор обсуждает механизм ряда окислительно-восстановительных р-ций, протекающих с промежуточным образованием ионов карбония: превращений ди- и триарилкарбинолов в сильно кислых р-рах, в присутствии спиртов, в ди- и триарилметановые производные и альдегиды; обмена галоида на H при взаимодействии галоидалкилов с изоалканами в присутствии $AlCl_3$; диспропорционирования олефинов в присутствии $AlHal_3$ и HHal; превращения *n*-этилацетофенона с хлористым ацетилом в присутствии $AlCl_3$ в дикетон *n*-$CH_3COC_6H_4CH{=}CHC_6H_4$-$COCH_3$; образования тетраметилантрацена из мезитилена, хлорангидрида триметилуксусной к-ты и $AlCl_3$; взаимного превращения спиртов и кетонов в сильно кислых средах (р-ция Оппенауера). Сообщение XXI см. РЖХим, 1957, 47808.

В. Сеткина

71476. Механизмы реакций. XXIII. Ацилирование по Фриделю — Крафтсу. XXIV. Разложение диазокетонов (перегруппировка Вольфа). XXV. Декарбоксилирование. Францен (Reaktionsmechanismen. XXIII. Friedel — Krafts-Acylierung. XXIV. Zerfall von Diazoketonen (Wolff-Umlagerung). XXV. Decarboxylierung. Franzen Volker), Chemiker-Ztg, 1957, **81**, № 9, 290—292; № 11, 359—360; № 13, 424—426 (нем.)

Обзоры. Библ. 14, 15 и 20 назв.

71477. Кинетика и механизм галоидного замещения в ароматических соединениях. Часть IV. Скорость бромирования бензола и гексадейтеробензола водным раствором бромноватистой кислоты, содержащим хлорную кислоту. Де-ла-Мар, Данн, Харви (The kinetics and mechanisms of aromatic halogen substitution. Part IV. Rates of bromination of benzene and of hexadeuterobenzene by aqueous hypobromous acid containing perchloric acid. De la Mare P. B. D., Dunn T. M., Harvey J. T.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 923—925 (англ.)

Исследована скорость бромирования C_6D_6 (0,015 *M*) HBrO (0,014 *M*) в присутствии 0,141 *M* $HClO_4$ в 50%-ном водн. диоксане при 25°. Сравнение полученных результатов со скоростью бромирования C_6H_6 в тех же условиях показало, что водородный изотопный эффект отсутствует. Полученные данные свидетельствуют о том, что стадия разрыва C—H (или C—D) связи не определяет скорости бромирования HBrO. Авторы предполагают, что р-ция протекает по следующему механизму: $ArH + E \underset{v_{-1}}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} ArH \cdot E$; $ArH \cdot E \overset{v_2}{\rightarrow}$ продукт ($E{=}Br^+$ или $BrOH_2^+$, где v_1 определяет скорость р-ции и $v_{-1} << v_2$. Часть III см. РЖХим, 1957, 63386.

Н. Высоцкая

71478. Галогениды, действующие как катализаторы. XVIII. Кинетика и механизм катализированного $GaBr_3$ алкилирования ароматических соединений бромистым этилом. Смут, Браун (The catalytic halides. XVIII. Kinetics and mechanism of the gallium bromide catalyzed alkylation of aromatics with ethyl bromide. Smoot Charles R., Brown Herbert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 24, 6245—6249 (англ.)

Изучено алкилирование C_6H_6 и толуола C_2H_5Br (I) в присутствии $GaBr_3$ (II) при 15, 25 и 40°. При большом избытке I над II кинетика р-ции обнаруживает нулевой порядок по отношению к I (что объясняется образованием очень устойчивого комплекса $C_2H_5Br \cdot GaBr_3$ (III)) и второй порядок по отношению к II, чем отличается от р-ции с $AlBr_3$, где наблюдается первый порядок относительно обоих компонентов и катализатора. Энергия и энтропия активации этилирования C_6H_6 равны 12,4 *ккал моль*$^{-1}$ и —22,6 *кал моль*$^{-1}$ *град*$^{-1}$. Толуол реагирует в 2,47 раза скорее C_6H_6, что свидетельствует об участии ароматич. соединения в стадии, определяющей скорость р-ции. Такой стадией авторы считают р-цию ароматич. соединения с 2 молекулами III. Тем самым показано, что для облегчения переноса алкильной группы от бромида к ароматич. ядру в случае C_6H_6, в отличие от гораздо более активного катализатора $AlBr_3$, требуется второй моль катализатора в переходном состоянии. См. РЖХим, 1957, 30467, 30468.

А. Дулов

71479. Галогениды, действующие как катализаторы. XIX. Кинетика и относительные скорости катализируемых $GaBr_3$ реакций бромистых алкилов с ароматическими соединениями. Смут, Браун (The catalytic halides. XIX. Kinetics and relative rates of the gallium bromide catalyzed reactions of alkyl bromides with aromatics. Smoot Charles R., Brown Herbert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 24, 6249—6254 (англ.)

Изучено взаимодействие ряда галоидных алкилов с C_6H_6 и толуолом в присутствии $GaBr_3$ (I). Р-ции C_6H_6 с CH_3Br (II), C_2H_5Br (III) и *н*-C_3H_7Br (IV) протекают с относительными скоростями (*R*) 1,00, 33, 67; энергии активации ($E_{акт}$) равны 12,5, 12,4, 12,9 *ккал моль*$^{-1}$, а энтропия активации (ΔS) составляет —29,3, —22,6, —19,2 *кал моль*$^{-1}$ *град*$^{-1}$. В случае толуола соответствующие величины равны: *R* 1, 13,7, 15,9; $E_{акт}$ 12,0, 12,0, 11,8; ΔS —27,4, —22,2, —22,7. Использование в качестве катализатора менее активного I вместо $AlBr_3$ позволило провести алкилирование без побочных процессов и изучить р-ции *изо*-C_3H_7Br (V) и *трет*-C_4H_9Br (VI). Относительные скорости этих быстрых р-ций были определены с помощью струйного метода (РЖХим, 1956, 71584) и для взаимодействия с толуолом найдены равными $3 \cdot 10^5$ и $8 \cdot 10^5$. Авторы постулируют изменение механизма р-ции в зависимости от характера алкильного радикала. В случае II, III и IV происходит замещение по типу S 2 с нуклеофильной атакой ароматич. кольцом поляризованного комплекса бромистого алкила с I. Рост скорости при усложнении радикала авторы объясняют преобладающим влиянием увеличения положительного заряда на атакуемом атоме C. В случае V и VI значительный рост заряда вызывает переход к ионному механизму S_N1. При р-ции IV с C_6H_6 образуется 28% *н*-$C_3H_7C_6H_5$ и 72% *изо*-$C_3H_7C_6H_5$, что объясняется предварительной изомеризацией IV в V. С переходом к толуолу, более основному, чем C_6H_6, ароматич. компоненту, доля изомеризации уменьшается из-за ускорения замещения до 47%, что согласуется с теоретич. расчетами авторов.

А. Дулов

71480. Галогениды, действующие как катализаторы. XX. Соотношение изомеров и парциальные коэффициенты скорости катализированного $GaBr_3$ алкилирования бензола и толуола. Коэффициент селективности S_f при электрофильном замещении. Браун, Смут (The catalytic halides. XX. Isomer distribution and partial rate factors in the gallium bromide catalyzed alkylation of benzene and toluene. The selectivity factors, S_f, in electrophilic substitution. Brown Herbert C., Smoot Charles R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 24, 6255—6259 (англ.)

При р-ции толуола с CH_3Br (I), C_2H_5Br (II), *изо*-C_3H_7Br (III) и *трет*-C_4H_9Br (IV) при 25° в присутствии $GaBr_3$ получены следующие соотношения изомеров (в %, в порядке *о*-, *м*-, *п*-): для I 55,7, 9,9, 34,4; для II 38,3, 21,1, 40,6; для III 29,6, 25,2, 47,2; для IV 0,0, 32,1, 67,9. Полученные ранее данные (см. пред. реф.) использованы для определения парц. коэф. скорости орто-, мета- и пара-замещения (o_f, m_f и p_f) и коэф. селективности $S_f = \lg(p_f / m_f)$, являющегося удобной мерой «активности» р-ций. Наблюдающийся

ХИМ

при алкилировании толуола большой выход мета-изомера связан с высокой «активностью» и низкой «селективностью» атакующих агентов. Значения $\lg p_f$ и $\lg m_f$ для р-ций алкилирования толуола с помощью $GaBr_3$ укладываются на прямых, представляющих зависимость S_f от $\lg p_f$ или $\lg m_f$ для ряда электрофильных ароматич. замещений в толуоле. Логарифмы o_f р-ций алкилирования в присутствии $GaBr_3$, за исключением метилирования, не подчиняются этой закономерности вследствие стерич. фактора. Указанные прямые выражаются ур-ниями: $\lg p_f = 1{,}310\,S_f$, $\lg m_f = 0{,}309\,S_f$, $\lg o_f = 1{,}215\,S_f$. По величине отклонения от прямой $S_f - o_f$, построенной для ряда р-ций электрофильного замещения, можно количественно судить о степени стерич. затруднений, нарушающих линейное соотношение. Порядок «активности» галоидалкилов: $I < II < III > IV$, подтверждает точку зрения авторов о двойственном характере переходного состояния, проявляющемся в зависимости от степени разветвленности галоидных алкилов. Рассчитаны величины константы ρ ур-ния Хамметта для изученных р-ций. Дан метод расчета парц. коэф. скорости и констант р-ций, исходя только из соотношения изомеров. А. Дулов

71481. Обмен хлора между хлористым алюминием и γ-1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексаном. Пирс, Краузе (Chlorine exchange between aluminum chloride and γ-1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane. Pearce George W., Krause Sonja), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 271—273 (англ.)

Нагревание γ-1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана (I) с $AlCl_3^{36}$ (II) без р-рителя при т-рах, близких к т. пл. I (112,5°), в запаянной ампуле в вакууме ведет к изотопному обмену хлора и изомеризации I в α-(III) и δ-(IV)-изомеры. При нагревании до 112—115° свыше 15 мин. 98% I изомеризуется с образованием 68% III и 35% IV. Все три изомера содержат Cl^{36} в кол-вах, соответствующих обмену 1,2 атома Cl в I, 1 атома Cl в III и 0,7 атома Cl в IV. При изомеризации 10% I в тех же условиях, но за более короткое время получено 10% III и следы IV. В этом случае I почти не содержал Cl^{36}, обмен в III близок к обмену 1 атома Cl. Предложен механизм обмена и изомеризации, основанный на электроноакцепторных свойствах кристаллич. II. Атом Cl I присоединяется за счет своей неподеленной пары электронов к II, что облегчает разрыв связи C — Cl. Образовавшийся катион I, не покидая поверхности II, отрывает другой атом Cl. Присоединяющийся атом Cl может занять положение противоположное исходному. Согласно этому механизму при превращении I в III должен произойти обмен не менее

$$\rangle\underset{4}{\overset{Cl}{C}}-\underset{Cl}{\overset{5}{C}}\langle \rightarrow Cl^- + \rangle C\overset{Cl}{—}C^+\langle \rightarrow \rangle C-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}} \qquad (1)$$

1 атома Cl, что согласуется с полученными данными. Предложенный механизм объясняет отсутствие обмена между арил- и алкилгалоидами с растворенным или газообразным II при наличии обмена с кристаллич. II, так как только последний обладает электроноакцепторными свойствами. При растворении или испарении I превращается в димер Al_2Cl_6, не обладающий свойствами люисовской к-ты. Изомеризацию I в IV можно объяснить или образованием IV из III, или непосредственно из I по схеме (1). А. Рекашева

71482. Обратимость ароматического нитрования. Гор (The reversibility of aromatic nitration. Gore P. H.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1437—1439 (англ.)

При действии на 9-нитроантрацен (I) 12 н. H_2SO_4 в хлоруксусной к-те (т-ра 65—95°) не наблюдается перемещения нитрогруппы, а происходит ее отщепление. При этом выделяется HNO_3 (81%), а также образуется антрахинон (21%) и заметное кол-во полимера. Авторы считают, что в общем случае ароматич. нитрование необратимо, так как для удаления нитрогруппы требуются гораздо более жесткие условия, чем для ее введения в молекулу. Однако в некоторых случаях, когда нитрогруппа активирована за счет электронодонорных заместителей (ср. РЖХим, 1955, 37242; 1956, 12747) или природы полициклич. остатка, наблюдается равновесие $ArNO_2 \overset{H^+}{\rightleftarrows} [ArH \cdot NO_2] \rightleftarrows ArH + N^+O_2$. В случае I, по мнению авторов, отщепление нитрогруппы облегчается благодаря пространственным затруднениям (наличие 2 *пери*-водородных атомов), выводящим нитрогруппу из плоскости кольца и затрудняющим ее взаимодействие с ароматич. кольцом. Г. Карцев

71483. Изомеризация насыщенных углеводородов. XV. Гидроизомеризация этил-α-C^{14}-циклогексана и этил-β-C^{14}-циклогексана. Пайнс, Шоу (Isomerization of saturated hydrocarbons. XV. The hydro-isomerization of ethyl-α-C^{14}-cyclohexane and ethyl-β-C^{14}-cyclohexane. Pines Herman, Shaw Alfred W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1474—1482 (англ.)

Этил-α-C^{14}-циклогексан (I) и этил-β-C^{14}-циклогексан (II) подвергнуты изомеризации в проточной системе на катализаторе Ni-SiO_2-Al_2O_3 с объемными скоростями 1 и 3 в 1 час при 360°, 25 *ат* и мол. соотношении водорода и углеводорода 4 : 1. Для анализа распределения радиоактивности между кольцом и боковой цепью в алкилциклогексанах последние дегидрогенизировались в соответствующие ароматич. углеводороды, которые окислялись в ароматич. к-ты. Продуктами быстрой и обратимой изомеризации являются 1,2-(III), 1,3-(IV) и 1,4-(V)-диметилциклогексаны, алкилциклопентаны и небольшое кол-во 1,1-диметилциклогексана. Относительные конц-ии алкилциклогексанов приближаются к равновесным, рассчитанным термодинамич. (III 19,8; IV 45,1; V 23,1). Распределение радиоактивности между кольцом и боковой цепью приближается к статистич. (кольцо 75%, боковая цепь 25%). При высоких объемных скоростях в ядро проникает меньше радиоактивности. Авторы полагают, что гидроизомеризация I и II протекает путем дегидрогенизации с образованием алкенов, которые, присоединяя протон, превращаются в ионы карбония, которые в дальнейшем претерпевают обратную изомеризацию с сужением и расширением циклов. Сообщение XIV см. РЖХим, 1956, 68229. В. Якерсон

71484. Изучение механизма превращения металлилового спирта в изомасляный альдегид с помощью меченых атомов. Каррелл, Фрай (A tracer study of the mechanism of the conversion of methallyl alcohol to isobutyraldehyde. Currell Douglas, Fry Arthur), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4377—4379 (англ.)

При превращении металлилового спирта-1-C^{14} (I) в изомасляный альдегид (II) под действием 12%-ной H_2SO_4 р-ция протекает без образования мезомерного металлильного катиона $[CH_2{=}C(CH_3)CH_2^+]$ (МАК). Это следует из того, что C^{14} в II почти полностью находился в карбонильной группе. Если бы в процессе р-ции образовывался МАК, то C^{14} распределился бы между 1 и 3 положением в II. Предложен механизм р-ции: $CH_2{=}C(CH_3)CH_2OH + H^+ \rightarrow CH_3C^+(CH_3)CH_2OH \rightarrow (CH_3)_2CHCHO + H^+$, по которому присоединение H^+ к двойной связи является стадией, определяющей скорость р-ции. Для получения I изобутират натрия-1-C^{14} (полученный из $BaC^{14}O_3$) кипятили 1 час с 1 порцией изомасляной к-ты, не содержащей C^{14}. При этом происходил полный обмен. Изомасляная к-та-1-C^{14} пре-

ХИМ

вращена в этиловый эфир α-бромизомасляной к-ты-1-C^{14} (**III**) при обработке фосфором и бромом и последующем разложении C_2H_5OH. Действием $(CH_3)_2NC_6H_5$ **III** превращен в этилметакрилат-1-C^{14} (**IV**). Восстановлением **IV** $LiAlH_4$ получен **I**, выход 58%, т. кип. 110—112°/730 *мм*.

Р. Кудрявцев

71485. **Изучение взаимодействия эфиров фосфористой кислоты с галоидными алкилами методами физико-химического анализа. Арбузов Б. А., Фуженкова А. В.,** Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 6, 1269—1271

С помощью диаграмм состав — свойство (уд. электропроводность, естественное сжатие, вязкость) изучено образование промежуточного продукта при перегруппировке Арбузова. В системе $P(OC_2H_5)_3 + C_2H_5J$ полученные данные не дают возможность сделать вывод об отсутствии или образовании промежуточного продукта. В системе $P(OC_2H_5)_3 + CH_2BrCHBrOC_2H_5$ данные диаграмм состав — свойство подтверждают наличие хим. взаимодействия в системе и указывают на образование промежуточного продукта присоединения.

М. Вольпин

71486. **Механизм образования фенилгидразона альдотионовой кислоты. Месмер, Местер** (Mechanism of aldothionic acid phenylhydrazide formation. Messmer A., Mester L.), Chemistry and Industry, 1957, № 14, 423—424 (англ.)

Скорость разложения D-галактодифенилформазана ([α]*D* —71°) сероводородом определялась измерением величины [α]*D* реакционной смеси. Р-ция останавливается, когда [α]*D* 98,1°, что указывает на образование фенилгидразона тиогалактоновой к-ты, [α]*D* 98,5°. Предложена схема механизма р-ции:

$$C_6H_5N = NC(R) = NN\,HC_6H_5 \xrightarrow{H_2S} C_6H_5\,NH\,N\,HC(R) =$$

$$= NNHC_6H_5 \xrightarrow{H^+} C_6H_5NHN^+H_2C(R) = NNHC_6H_5 \xrightarrow[\text{медленно}]{S_N1}$$

$$\rightarrow C_6H_5NHNH_2 + RC^+{=}NNHC_6H_5 \xrightarrow{HS^-} RC(SH){=}NNHC_6H_5.$$

А. Ясников

71487. **О механизме реакции Э. Фишера и аномальном протекании ее. Арбузов А. Е., Китаев Ю. П.,** Изв. Казанск. фил. АН СССР, Сер. хим. н., 1957, вып. 3, 3—26; Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 4, 807—810

Изучено разложение фенилгидразонов (ФГ) ацетона (**I**), метилизопропилкетона (**II**), пинаколина, пировиноградной к-ты и ее этилового эфира (**III**), ацетофенона (**IV**), *n*-хлорацетофенона (**V**), а также метилфенилгидразона **I** в присутствии Cu_2Cl_2. При разложении ФГ **I** и **II** были выделены аномальные продукты р-ции строения (**VI**) и (**VII**); кол-во выделившегося NH_3 при

VI; VII; A; Б; В

этом соответствовало схеме аномальной р-ции; выход **VI** (из ФГ **I**) 21,6%, т. кип. 138—139°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5801, d_4^{20} 1,0520; выход **VII** (из ФГ **II**) 12%, т. кип. 144—145°/10 *мм*. В остальных случаях кол-во NH_3 было меньше, чем требовалось по ур-нию нормальной р-ции, и больше, чем аномальной. Получались густые темные смолы. В смолах из ФГ **IV** и **V** соответствующие нормальной р-ции индолы были найдены в ничтожных кол-вах, а из ФГ **III** — с выходом 19%. При разложении метилфенилгидразона **I** выделение NH_3 мало; происходит сильное осмоление. Для решения вопроса о строении исходных ФГ сняты полярограммы р-ров в CH_3OH ФГ **I**, **II**, **IV**, **V**, метилэтилкетона (**VIII**), циклогексанона (**IX**), уксусного (**X**) и бензойного (**XI**) альдегидов в ходе их длительного хранения (боратный буфер, pH 7,2—7,5, 20°). В качестве стандартов были сняты азобензол (модель азоформы) и этилфенилгидразон **I**, который не способен дать азоформу. Расшифровка полярограмм показала, что ФГ **I**, **II**, **VIII**, **IX** и этилфенилгидразон **I** в свободном состоянии построены по *син*-енгидразинному типу (*А*). ФГ **VIII** образует и *анти*-изомер енгидразинной формы (*Б*) при растворении в CH_3OH. ФГ **IV**, **V**, **X** и **XI** в свободном состоянии имеют строение *анти*-гидразонов (*В*). При растворении всех указанных ФГ, кроме этилфенилгидразона **I**, в спирте происходит таутомерное превращение по схеме: енгидразин → гидразон → азосоединение, причем каждая из форм обладает стереоизомерией. Приведены потенциалы полуволн таутомеров и стереоизомеров и энергии их взаимных переходов. Установлено, что формы ФГ **X** не стереоизомерны, а таутомерны. В-во с т. пл. 57° является *анти*-изомером, а в-во с т. пл. 98—101° представляет собой 2-фенилгидразиноэтилен. Показано, что изомер ФГ **XI** с т. пл. 134—136° является *син*-, а с т. пл. 152° — анти-формой гидразона. Внесены дополнения в механизм р-ции Э. Фишера. Показано, что первая стадия р-ции является частным случаем перегруппировок 1—6 сопряженных систем. Дан механизм образования **VI** и **VII**. На примере разложения ФГ **I** найдено, что сульфаниловая к-та является катализатором аномальной реакции.

К. Вацуро

71488. **Механизм реакции Вильгеродта. Исследования с тетралоном-1. Добен, Чула, Роган** (Mechanism of the Willgerodt reaction. Studies with 1-tetralones. Dauben William G., Ciula Richard P., Rogan John B.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 362—365 (англ.)

В условиях р-ции Вильгеродта тетралон-1 с морфолином (**I**) и серой превращается в 2-морфолинонафталин (**II**), образование которого возможно в результате вступления аминогруппы как в α-, так и в β-положение относительно группы CO. Для выяснения места атаки амина авторы провели подобную р-цию с 6-метокситетралоном-1 (**III**). При нагревании **III** с **I** и **S** получен 6-метокси-2-морфолиннафталин (**IV**), идентичный с синтезированным встречным путем из 2-окси-6-метоксинафталина и **I** по методу Бухерера. Образование **IV** указывает на то, что **I** вступает в α-положение к кетогруппе. Для сравнения тем же методом из 2-окси-7-метоксинафталина получен 7-метокси-2-морфолиннафталин, т. пл. 157—159°. Показано, что α-аминокетон 2-морфолинотетралон-1 не является промежуточным продуктом (ПП) р-ции тетралонов-1 по Вильгеродту, так как в тождественных условиях он не переходит в **II**; вместо него с выходом 77% выделен нафтол-1. Участие 1,2- и 1,4-дигидронафталинов в качестве ПП р-ции (King J. A., McMillan F. H., J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 632) также отвергается, поскольку каждый из них реагирует с **I** и S, давая лишь следы **II**. 11,5 ммоля **I**, 11,3 ммоля **III** и 11,5 ммоля S нагревали 8 час. при 130—140°, разбавляли смесь водой и эфиром, эфирный слой экстрагировали 1 н. HCl и после обработки NaOH выделяли **IV**, выход 30%, продукт, по-видимому, диморфен, плавится при 158—158,5° (из бзл.-гексана) с последующим затвердеванием.

Ю. Сорокин

71489. **Действие олова и соляной кислоты на *n*-диалкиламинобензальдегиды. Часть I. Механизм реакции. Стюарт** (The action of tin and hydrochloric acid on *p*-dialkylamino-benzaldehydes. Part I. The mechanism of the reaction. Stewart Frederick H. C.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1026—1032 (англ.)

n-Диалкиламинобензальдегиды $R_2NC_6H_4CHO$ (I) под действием Sn и HCl образуют 2,6-бисдиалкиламиноантрацены (II). Скорость р-ции и выходы зависят от способности к сопряжению азота R_2N-группы. Так, 8-формил-юлолидин (III) через 1—2 дня образует (1,2-7′, 8′) (4,5-7″,8″)-бензодиюлолидин (IV) с выходом 75%, т. пл. 221—223° (разл.); I (R = CH_3) через 6—7 дней

дает 33% II; I (R = CH_3 и C_2H_5) образует 25% II через 16 дней, т. пл. 167—168°; из I (R = C_2H_5) получены только следы II и 20% 2,6-*бис*-диэтиламино-9,10-дигидро-9,10-диоксиантрацена (V R = C_2H_5) (т. пл. 118,5—120°), который легко восстанавливается теплым р-ром $SnCl_2$ до соответствующего II (R = C_2H_5), выход 55°, т. пл. 133,5—134,5° (из сп. + C_6H_6). Аналогично при р-ции I (R = CH_3) выделен V (R = CH_3), выход 16%, т. пл. 154—155°. Образование V требует присутствия металлич. Sn и, вероятно, представляет собой гетерогенную конденсацию промежуточной хиноидной формы I типа (*A*). Р-ры IV и II в разб. к-тах при обработке окислителями приобретают красное окрашивание, интенсивность которого и устойчивость к нагреванию убывает в порядке IV > II (R = CH_3) > II (R = C_2H_5). Окрашенный продукт из IV получен при окислении H_2O_2 в кристаллич. состоянии и представляет собой тетрагидрат дихлорида соответствующего диимониевого катиона, выход 85%, синего цвета; из него получены дипикрат, хлорплатинат и прехлорат. Предложен механизм конечной стадии р-ции I с Sn и HCl, включающий начальное образование V, который может быть представлен как псевдооснование гидроокиси катиона диимония (VI). В сильно кислой среде гидроокись дает соль, катион которой VI быстро восстанавливается $SnCl_2$ в II. Склонность V к образованию VI при действии к-т зависит от способности к сопряжению его R_2N-группы и определяет скорость всей р-ции. Приведены ИК-спектры полученных в-в.

А. Курсанова

71490. Восстановление на поверхности металлов. II. Механизм восстановления по Клемменсену. Брустер (Reductions at metal surfaces. II. A mechanism for the Clemmensen reduction. Brewster James H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 24, 6364—6368 (англ.)

На примерах *н*-гептилового альдегида, октанона-2, циклопентанона (I) и циклогексанона (II) и соответствующих им спиртов и хлоридов показано, что в условиях восстановления карбонильных соединений по Клемменсену (5%-ной амальгамой Zn в конц. HCl) восстановление спиртов и хлоридов не происходит. При изучении совместного восстановления по Клемменсену эквимолекулярных кол-в I и II предпочтительно восстанавливается II. Результаты опытов подтверждают ранее высказанное автором (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 60238) положение, что при восстановлении по Клемменсену карбонильных соединений с неразветвленной цепью спирты и хлориды являются побочными, а не промежуточными продуктами. Подробно рассматривается механизм процесса, в котором лимитирующей стадией восстановления служит координация С-атома карбонильной группы на поверхности металла.

Р. Флид

71491. Восстановление на поверхности металлов. III. Восстановление по Клемменсену некоторых кетонов со стерически затрудненным доступом к карбонильной группе. Брустер, Паттерсон, Фидлер (Reductions at metal surfaces. III. Clemmensen reduction of some stericallyhindered ketones. Brewster James H., Patterson Joan, Fidler Delmer A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 24, 6368—6371 (англ.)

Пинаколин с избытком 10%-ной амальгамы Zn в среде 37%-ной HCl дает в результате нагревания 8 час. ~14% 2,2-диметилбутана; других углеводородов в продуктах р-ции не обнаружено. В тех же условиях метил-*трет*-бутилкарбинол не восстанавливается, превращаясь в тетраметилэтилен. Бензопинаколин дает при восстановлении по Клемменсену в среде этанола и 37%-ной HCl при нагревании в течение 3 час. с выходом 80% *симм*-тетрафенилэтилен; несимметричный тетрафенилэтан и соответствующий спирт не образуются. При восстановлении фенил-*трет*-бутилкетона в сильно кислой среде в течение 172 час. образуются примерно эквивалентные кол-ва 2,2-диметил-1-фенилпропана (I) и 2-метил-3-фенилбутена-2 (II); 2-метил-3-фенилбутана в продуктах р-ции не обнаружено. Фенил-*трет*-бутилкарбинол в тех же условиях восстанавливается в смесь 25% I и 75% II; II в подобных условиях не восстанавливается. Полученные результаты подтверждают механизм восстановления по Клемменсену, предложенный ранее (РЖХим, 1957, 60238 и пред. реф.). Для алифатич. кетонов с сильно разветвленной цепью р-ция протекает много труднее, чем для изомеров линейной структуры, сохраняя общие закономерности механизма без участия спиртов в качестве промежуточных продуктов. Для ароматич. кетонов стерич. препятствия координации карбонильной группы на поверхности металла приводят к увеличению в конкурирующих р-циях возможности образования такого переходного комплекса, который дает спирты в качестве промежуточных продуктов.

Р. Флид

71492. Изучение механизма синтеза 2,4,6-гептатриеннитрила из акрилонитрила и ацетилена. Сауэр, Кэрнз (A mechanism study of the 2,4,6-heptatrienenitrile synthesis from acrylonitrile and acetylene. Sauer J. C., Cairns T. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2659—2660 (англ.)

Взаимодействием меченого акрилонитрила $C^{14}H_2{=}{=}C^{14}H{-}CN$ с C_2H_2 в присутствии катализатора ($Ni(CO)_4 + P(C_6H_5)_3$) получен 2,4,6-гептатриеннитрил (I), меченный C^{14}. Озонолиз показал, что конечная метиленовая группа в I образуется из ацетилена (потеря радиоактивности при озонолизе 90—98%). Таким образом отвергается механизм синтеза I через промежуточное образование циклобутадиена (см. РЖХим, 1957, 43695). Аналогичные результаты получены в опытах по синтезу метилового эфира 2,4,6-гептатриенкарбоновой к-ты из C_2H_2 и меченого метилового эфира акриловой к-ты. В продуктах р-ции диметилацетилена с C_2H_2 (тетрагидрофуран, 80—165°, 5—15 *ат*, 3 часа; катализатор тот же) найдены бензол, стирол и *о*-ксилол, но не обнаружен *п*-ксилол, который должен был образоваться, если бы р-ция протекала через промежуточное образование производных циклобутадиена.

В. Якерсон

71493. Реакции кетена с соединениями, содержащими активную метиленовую группу. VII. О механизме реакций кетена с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, и с фенолами. Исосима (Reactions of ketene with compounds containing active methylene group. VII. On the mechanisms

of reactions of ketene with compounds containing an active methylene group or with phenols. I s o s h i m a T o s h i z o), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1956, 34, № 4, 193—209 (англ.)

Дан обзор (библ 37 назв.) проведенных ранее р-ций (РЖХим, 1957, 19055, сообщения IV — VI см. РЖХим, 1957, 60476) кетена (**I**) с ацетоуксусным эфиром (**II**), ацетилацетоном (**III**), малоновым эфиром (**IV**), циануксусным эфиром (**V**), фенолом (**VI**), резорцином (**VII**), флороглюцином (**VIII**) и димедоном (**IX**) и предложен механизм этих р-ций. Для р-ции, в отсутствие катализатора, дана схема: **II** → $CH_3COC^{-5}HCOOC_2H_5 + H^+ \xrightarrow{^-O-C^+=CH_2} CH_3COCH(COOC_2H_5)C(OH){=}CH_2 \rightarrow CH_3COCH(COOC_2H_5)COCH_3$ (**X**). **III** реагирует с **I** аналогично, у **IV** и **V** степень ионизации активной CH_2-группы значительно меньше, чем у **II** и **III**, и поэтому без катализатора р-ция с ними не идет. **VI** реагирует по схеме: **VI** → $C_6H_5O^- + H^+ \xrightarrow{+I} C_6H_5OC(OH){=}CH_2 \rightarrow C_6H_5OCOCH_3$ (**XI**). Аналогично реагируют **VII** — **IX**. При замене **III** его Na-солью образуются $CH_2{=}C^+ONa$ и ион $(CH_3COCHCOCH_3)^-$, которые дают $CH_3COCH(COCH_3)C(ONa){=}CH_2$, при подкислении изомеризующийся в $CH_3COCH(COCH_3)_2$. Подобным образом реагируют Na-соли **II**, **IV** — **IX**. В среде H_2SO_4, в которой диссоциация CH_2-группы подавлена, р-ция протекает по схеме: $CH_3C^+(OH)CH_2COOC_2H_5 + CH_2{=}C^+{-}O^- + HSO_4^- \rightarrow [(CH_3C^+(CH_2COOC_2H_5)OC(OH){=}CH_2]\cdot HSO_4^- \rightarrow CH_3C(OCOCH_3){=}CHCOOC_2H_5$ (**XII**) $+ H_2SO_4$. По этой схеме реагирует и **III**. О-ацетилпроизводные **IV** и **V** в

```
CH3C+ — O⁻ — — — C+ (= CH2) — O⁻
|                              ¦
|                              ¦        A
CH (COOC2H5) — H  — — — —  NC5H5
```

этих условиях синтезировать не удалось. В присутствии H_2SO_4 из **VI** гладко получен **XI**. Аналогично реагирует **VII**. Предложена схема механизма р-ции **I** с **II** в присутствии пиридина через промежуточный комплекс (*A*), распадающийся далее с образованием **XII** и **III**. В присутствии **XIII** и других органич. оснований **I** с **II** дает при низких т-рах преимущественно О-ацетилпроизводное, а при повышенных т-рах, при которых водородная связь рвется, или в присутствии таких сильных оснований, как пиперидин, — преимущественно **X**. Из **IV** и **V** в этих условиях получены только С-ацетилпроизводные, а из **VI** — **IX** получены О-ацетилпроизводные.

В. Райгородская

71494. Участие карбоксилатной группы в вытеснении хлора в *о*-(хлорметилсульфонил)-бензойной кислоте. Б о р д у э л л, К у п е р (Participation of the carboxylate group in the displacement of chlorine in *o*-(chloromethylsulfonyl)-benzoic acid. B o r d w e l l F. G., C o o p e r G l e n n D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 916—918 (англ.)

о-(Хлорметилсульфонил)-бензойная к-та (*о*-**I**) в нейтр. р-рах при 100° отщепляет Cl^- и CH_2O; *п*-**I** в тех же условиях не подвергается этой р-ции. Это различие объясняется тем, что *о*-**I** способна образовывать

o-I $\xrightarrow{-Cl^-}$ [циклич. структура с CO, O, CH_2, SO_2] A $\xrightarrow{OH^-}$ [циклич. структура с O^-, OH, C, O, CH_2, SO_2] → CH_2O + [$o\text{-}HOOCC_6H_4SO_2^-$]

циклич. промежуточное соединение (*A*) с участием карбоксилат-иона. Образовавшаяся *о*-сульфинилбензойная к-та окислялась H_2O_2 до *о*-сульфобензойной к-ты, выделялась в виде ди-S-бензилтиурониевой соли, выход 28%, т. пл. 205—206°. Увеличение скорости р-ции в 2 раза в 2 *М* NaOH по сравнению с нейтр. р-рами объясняется образованием иона *о*-$ClCH_2SO_2C_6H_4C(OH)(-O^-)_2$, который более активен в р-ции отщепления Cl^-. *о*-**I** приготовлена гидролизом 2-хлор-3-кето-2,3-дигидробензотиофен-1-диоксида. *п*-**I** получена окислением $Na_2Cr_2O_7$ хлорметил-*п*-толилсульфона (синтезированного из *п*-толилсульфида), выход 39%, т. пл. 237—239° (из сп.). *о*-Метилсульфонилбензойная к-та синтезирована окислением $KMnO_4$ *о*-толилметилсульфида, выход 26%, т. пл. 139—140°. Аналогично получена *п*-метилсульфобензойная к-та, выход 58%, т. пл. 273—274° (из CH_3CO_2H). Определены pK_a *о*-**I** 2,38 и *п*-**I** 3,44.

А. Ясников

71495. О механизме синтеза 4-оксикумаринов путем термической конденсации. М е н ц е р, В е р с ь е, Б о д э, В и л ь (Sur le mécanisme de la synthèse des hydroxy-4 coumarines par condensation thermique. M e n t z e r C., V e r c i e r P., B e a u d e t C., V i l l e A.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 480—482 (франц.)

Отрицая универсальность гипотезы (РЖХим, 1956, 74926) о промежуточном образовании кетена при синтезе 4-оксикумаринов из замещ. малонового эфира $RCH(COOC_2H_5)_2$ (**I**) и фенолов, авторы предполагают следующий механизм для р-ции образования 3-α-нафтил-4-оксикумарина (**II**): в присутствии фенола происходит переэтерификация **I** (R = α-нафтил) с образованием $C_6H_5OCOCH(\alpha\text{-}C_{10}H_7)COOC_2H_5$ (**III**), который превращается в энол $C_6H_5OCOC(\alpha\text{-}C_{10}H_7){=}C(OH)OC_2H_5$ (**IV**). Затем от **IV** отщепляются элементы спирта, H^+ от $C_{(2)}$ бензольного ядра и $C_2H_5O^-$, и происходит циклизация в **II**. Если в бензольном кольце **IV** имеются заместители (напр. OH-группа у $C_{(5)}$), то процесс циклизации ускоряется за счет активирования H в пара-положении к гидроксилу. 0,05 моля безводн. фенола, 0,05 моля **I** (R = α-нафтил) и 5 *мл* толуола быстро нагревают до 210°, энергично перемешивая, и отгоняют азеотроп спирта с толуолом; отгонку прекращают при 250°. Остаток растворяют в эфире, промывают NaOH и водой, выход **III** 67%, т. кип. 153—155°/0,2 *мм*, т. пл. 25—30°, $n^{22}D$ 1,56735, d_4^{22} 1,1432. 1,57 моля безводн. фенола, 1,57 моля **I** (R = α-нафтил) нагревают в течение 10 час. до 295° и затем кипятят 5 час. с р-ром соды (175 *г/л*). Водн. слой экстрагируют эфиром и подкисляют конц. HCl, выход **II** 71,5%, т. пл. 222°. 1 моль **I** (R = CH_3) нагревают до 275° с 1 молем безводн. резорцина 1 час, получают 3-метил-4,7-диоксикумарин (**V**), выход 77%, т. пл. 302—303° (из сп.); его диацетильное производное (**VI**), т. пл. 155°. Приведены $\lambda_{макс}$ УФ-спектров **II**, **V** и **VI**.

В. Райгородская

71496. Образование и реакции некоторых оксазолониевых ионов. О' Б р а й е н, Н и м а н (The formation and reactions of certain oxazolonium ions. O' B r i e n J o s e p h L., N i e m a n n C a r l), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 80—85 (англ.)

Криоскопическое исследование α-ациламинокислот показало, что в присутствии H_2SO_4 некоторые из них ионизируются с образованием ионов оксазолония по схеме: $C_6H_5CON(R)CH_2COOH \overset{H^+}{\rightleftarrows} C_6H_5C(OH){=}N^+(R)CH_2COOH \rightleftarrows C_6H_5CON(R)CH_2C^+(OH)_2 \rightleftarrows C_6H_5C{=}N^+(R)CH_2COO + H_2O$. По этой схеме реагируют бензоилглицин (**I**) и бензоилсаркозин (**II**). Фталилглицин и бензоилсульфонилглицин в этих условиях не циклизуются, по-видимому, вследствие пространственных затруднений. Невозможность циклизации этилового эфира **I** (**Ia**) авторы объясняют слабыми электронодонорными свойствами протонированной эфирной группы по сравнению с карбоксильной. Р-р *п*-нитробензоил- *dl*-

XUM

аланина (**III**) или 2-(*n*-нитрофенил)-4-метил-5-оксазолона (**IV**) в H_2SO_4 с избытком водн. КОН дают краснофиолетовое окрашивание, характерное для азлактонов *n*-нитробензоиламинокислот. Под влиянием H_2SO_4 α-ацетамидокоричная к-та (**V**) циклизуется в 2-метил-4-бензаль-5-оксазолон (**VI**). На примере р-ции **III** и **IV** с $(CH_3CO)_2O$ (**VII**) показана каталитич. роль H_2SO_4 в процессе азлактонизации. Из **I**, C_6H_5CHO (**VIII**) и H_2SO_4 (20°) получена смесь двух геометрич. изомеров 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолона (**IX**), т. пл. 120—151°, которая при обработке пиридином дает изомер с т. пл. 163—165°, а при восстановлении HJ + P в CH_3COOH (Lamb и др., Biochem. J., 1932, **25**, 1234) — бензоил-*dl*-фенилаланин, т. пл. 181—182,5°. Аналогично из **VIII** и **II** получен только один изомер α-(N-метилбензамидо-)-коричной к-ты (**X**), по-видимому, вследствие стерич. эффекта NCH_3-группы. При образовании смеси 2 геометрич. изомеров **IX** H_2SO_4, вероятно, является ингибитором процесса мутаротации образующегося на промежуточной стадии аддукта. В присутствии катализаторов быстрая мутаротация аддукта приводит к образованию одного, наиболее стабильного изомера. Выход замещ. азлактонов по мере усиления электроотрицательных свойств заместителей уменьшается. Методика определения криоскопич. констант описана ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4264). Из 0,138 моля саркозина, 0,3 моля NaOH в 108 *мл* воды и 0,15 моля C_6H_5COCl (20 мин.) получают **II**, выход 87%, т. пл. 104—105° (из этилацетата). 10 *г* **III** быстро нагревают со 100 *мл* **VII** до 100°, выход **IV** 71%, т. пл. 127—129° (из бзл.-петр. эф.). 1 *г* **V**, 3 *мл* **VII** и 0,25 *мл* 100%-ной H_2SO_4 дают **VI**, выход 38%, т. пл. 150—152° (из CCl_4). 5,4 *г* **II**, 3 *мл* **VIII**, 3 *мл* H_2SO_4 и 9 *мл* **VII** перемешивают 24 часа (20°), смесь обрабатывают $NaHCO_3$, подкисляют конц. HCl, экстрагируют $CHCl_3$, из экстракта петр. эфиром осаждают (0°) **X**, выход 66%, т. пл. 116—117,5°. Аналогично получены азлактоны (перечислены исходный альдегид, выход в %, т. пл. азлактона в °C): анисовый альдегид, 41, 155,5—157,5; $2\text{-}ClC_6H_4CHO$, 10, 160—161; $3\text{-}NO_2C_6H_4CHO$, 13, 176—177. Приведены кривые зависимости степени рацемизации р-ров бензоил-*d*-аланина в 100%-ной H_2SO_4, в **VII** и в H_2SO_4 + **VII** от времени (25°).

В. Райгородская

71497. Механизм пиролиза γ-бромэфиров. Уэйнсток (The mechanism of γ-bromoester pyrolysis. Weinstock Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 4967—4970 (англ.)

На основании изучения механизма пиролиза γ-бромэфиров сделан вывод, что эта р-ция протекает по ионному типу в 2 стадии (см. схему). Это следует, во-первых, из того, что при 2-часовом нагревании (180°) этилового эфира *транс*-2-бром-циклопентануксусной к-ты

1) RBrCH(—CH₂—CH₂—)COR'(=O) ⇄ [Br$^{\delta-}$---CH(R)---O═C$^{\delta+}$OR'] ⇄ [лактонный цикл (R) C═OR']$^{+}$ Br^{-} (A)

2) A ⇄ [лактонный цикл (R) C$^{\delta+}$═O---R'---Br$^{\delta-}$] ⟶ лактон (R) CO + R'Br

(**Ia**) с 95%-ным выходом образуется лактон *цис*-2-оксициклопентануксусной к-ты (**II**), в то время как нагревание *цис*-эфира (**Iб**) приводит к образованию лишь незначительных кол-в лактона **II** и этилового эфира циклопентенуксусной к-ты (**III**). Основная порция **Iб** остается неизмененной. Другим доказательством предложенной схемы р-ции является наблюдавшееся автором обращение конфигурации спирт. радикала при пиролизе (180°, 2 часа) оптически активного вторичнобутилового эфира 4-бромдекановой к-ты (**IV**). **Ia** получен из **II** действием спирт. HBr, выход 85%, т. кип. 108—110°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4775. **Iб** получен р-цией **III** с HBr, выход 40%, т. кип. 107—109°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4808. Из этилового эфира циклогексен-1-уксусной-1 к-ты и HBr получен этиловый эфир *цис*-2-бромциклогексануксусной к-ты. Для получения **IV** этиловый эфир 4-бромдекановой к-ты обработкой HBr, а затем PBr_3 + + Br_2 переводят в бромангидрид 4-бромдекановой к-ты, выход 49%, т. кип. 147—157°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4980, из которой обработкой (—)-бутанолом-2 получен **IV**, выход ~ 92%, т. кип. 98°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4608, $[\alpha]^{25}D$ —3,98° (*l* 1 *дм*).

Р. Кудрявцев

71498. О механизме парофазного каталитического окисления фенантрена. Гофтман М. В., Голуб А. И., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 11, 1740—1745

При изучении состава продуктов каталитич. окисления фенантрена найдены нестойкие реакционноспособные оксисоединения, обладающие полярографич. потенциалами полуволн, равными —1,1 и —1,23 *в* при жидкофазном окислении; —1,06 и —1,24 *в* при парофазном окислении. Отмечается неудовлетворительность существующих схем механизма этой р-ции.

В. Антоновский

71499. Проект правил номенклатуры для органической химии.— (Projet de règles de nomenclature pour la chimie organique.—), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 1, 4—43 (франц.)

Текст проекта первой части правил номенклатуры органич. соединений, разосланного организациям — членам Международного союза чистой и прикладной химии — для обсуждения. В опубликованной части имеются 75 правил, регулирующих номенклатуру углеводородов, и 6 правил номенклатуры гетероциклич. ядер.

В. Потапов

71500. Номенклатура функций. Лозах (Nomenclature des fonctions. Lozac'h N.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 1, 55—82 (франц.)

Проект правил номенклатуры органич. соединений, содержащих простые функции, составленный на основе Льежских правил 1930 года с учетом переработки первой части их на заседании Международной комиссии по номенклатуре органич. соединений в Цюрихе летом 1955 года (см. пред. реф.). Рассматривается номенклатура галоидопроизводных, спиртов и фенолов, простых эфиров и окисей, оксониевых соединений, альдегидов, кетонов, ацеталей, хинонов, кетонов, карбоновых к-т и их производных, серу- и азотсодержащих соединений, соединений фосфора, мышьяка, сурьмы, висмута, а также кремнийорганич. соединений.

В. Потапов

71501. Об обозначении меченых атомов и органических молекул. Керсен (Sur le symbolisme de l'élément et de la molécule organique marqués. Kersaint G.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 1, 53—54 (франц.)

Предложен проект обозначения меченых органич. молекул. При записи чисел, характеризующих элемент, предлагается пользоваться схемой расположения ${}^{a}_{z}C^{v}_{y}$, где С — символ элемента, *a* — массовое число, *z* — атомный номер, *v* — ионный заряд, *y* — число данных атомов в молекуле. В названиях органич. в-в наличие меченых атомов предлагается указывать, добавляя к названию шифр, указывающий тип, число и расположение меченых атомов, напр. ${}^{14}CH_3{}^{14}CH_2CH_2OH$ — пропанол-1 (${}^{14}C_2$-2,3; $CH_3CH_2{}^{14}CO^{18}OD$ — пропионовая к-та (${}^{14}CO^{18}OD$).

В. Потапов

71502. Изложение системы номенклатуры Дайсона — Тейлора — Паттерсона.— (Exposé du système de no-

menclature de Dyson — Taylor — Patterson.—), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 1, 45—52 (франц.)

Излагается проект номенклатуры полициклич. углеводородов Дайсона — Тейлора — Паттерсона. Система официально не одобрена Международной комиссией по номенклатуре органич. соединений, но опубликована для ознакомления с ней и проверки ее практич. применимости. В. Потапов

71503. Замечания по поводу словенской химической терминологии. Перпар (Prispevki k slovenski kemijski terminologiji. Perpar M.), Vest. Slov. kem. društva, 1956, **3**, № 1-2, 51—74 (словенск.)

Опубликованы правила наименования органич. соединений, составленные группой словенских химиков в 1953 г. после практич. опробования в преподавании на технич. факультете. Правила основаны на Женевской системе, в отдельных случаях применяются положения Льежских постановлений. Охватываются лишь сравнительно простые соединения, приводятся также названия главнейших классов, сводка типов изомерии и хим. р-ций, небольшой список наименований органич. радикалов. В. Потапов

71504. Несколько замечаний о номенклатуре органических соединений. Горецкий (Niekol'ko poznámok k názvosloviu organických zlúčenín. Horecký Ján), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 1, 61—63 (словацк.)

Автор приводит примеры, показывающие, что в словацкой хим. литературе нет твердой системы номенклатуры органич. соединений, и разбирает некоторые проблемы номенклатуры с филологич. точки зрения (сочетание слов и цифр, слитное или раздельное написание, окончания). В. Потапов

71505. Принцип этилогии в органической химии. Гроб (Das Prinzip der Äthylogie in der organischen Chemie. Grob C. A.), Experientia, 1957, **13**, № 3, 126—129 (нем.; рез. англ.)

Рассматриваются в общем виде р-ции «сложного фрагментирования» — разрыва C — C-связи по типу $A - C_\gamma - C_\beta - C_\alpha - X \rightarrow A - C + C_\beta = C_\alpha + X^-$, где A — электронодонорная группа (алкил, арил, $-\ddot{C}^+<$, HO, RO, H_2N, R_2N); X — электроноакцепторная группа (галоген, OH_2^+, $OSO_2C_6H_4CH_3$, NR_3^+). Катион $A \rightarrow C_\gamma^+$ стабилизируется либо путем перехода в олефин $A = C_\gamma$ (р-ция отщепления), либо путем присоединения нуклеофильного партнера Y, давая $\ddot{A} - C - Y$ (р-ция присоединения). Исходное соединение $A - C_\gamma - C_\beta - C_\alpha - X$ автор называет «этилогом» в-ва $A - C - X$: первое повторяет р-ции второго, дополнительно отщепляя еще олефиновый фрагмент $C_\beta = C_\alpha$. Примером «этилогич. замещения» являются р-ции: $(CH_3)_3CX \rightarrow (CH_3)_3C^+ \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3OH$; $(CH_3)_3C - CR_2CR_2X$ (I) $\rightarrow (CH_3)_3C \xrightarrow{+H_2O} (CH_3)_3COH + CR_2 = CR_2$; I — этилог $(CH_3)_3CX$. Примеры «этилогич. отщепления»: I $\rightarrow (CH_3)_2C = CH_2 + CR_2 = CR_2 + HX$ и $(CH_3)_3CX \rightarrow (CH_3)_2C = CH_2$; $BrCH_2CH_2CR_2CR_2Br \xrightarrow{Zn} CH_2 = CH_2 + ZnBr_2 + CR_2 = CR_2$ и $BrCH_2CH_2Br \xrightarrow{Zn} CH_2 = CH_2 + ZnBr_2$. Пользуясь понятием этилогии, автор рассматривает процессы распада γ-галоидозамещ. спиртов, β-галоидозамещ. к-т, γ-галоид- или γ-оксиаминов и многие другие процессы (Griegee R., Ber. Chem. Ges., 1935,68, 665; Whitmore F. C., Stahly E. E., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 2158; РЖХим, 1956, 12739). В. Потапов

См также: Строение органич. соед. 70875, 70891, 70908; 70930—70932, 70957, 70979, 70980, 70982, 70984, 71146. Реакционная способность 70868.

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, В. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, И. Ф. Луценко, Л. А. Хейфиц*

71506. Боргидрид натрия — восстановитель органических соединений. Сун Тао-нэн (有機化合物的還原劑«鈉硼氫»綜述. 宋 濤能), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, **12**, № 4, 174—177; № 5, 212—214 (кит.)

Обзор. Библ. 25 назв.

71507. 2,4-диметилпентадиен-1,3 в синтезе алканов с двумя четвертичными атомами углерода, разделенными CH_2-группой (дитретичноалкилметанов). Левина Р. Я., Шабаров Ю. С., Даукшас В. К., Трещова Е. С., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 6, 1286—1289

Описан удобный путь синтеза дитретичноалкилметанов $RC(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2R$ (I) действием HCl на $RC(CH_3)_2CH=C(CH_3)_2$ (II) с образованием $RC(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2Cl$ (III) и последующей обработкой III RMgBr (IV) (R = алкил). Исследование спектров комб. расс. показало, что полученные I не содержат примеси алкенов и имеют характерные для четвертичного C-атома частоты в области 700—750, 930 и 1200—1250 *см*$^{-1}$. Пропусканием сухого HCl в охлажд. < 0° 2,4-диметилпентадиен-1,3 (V) получен $(CH_3)_2C=CH-C(CH_3)_2Cl$ (VI), т. кип. 92—93°/745 *мм*, $n^{20}D$ 1,4445, d_4^{20} 0,7375. К эфирному р-ру **IV** (из 1,5 моля RBr) при охлаждении прибавляют эфирный р-р сухого неочищ. **VI**, нагревают 5 час., разлагают 2 н. HCl, получают **II**, выход 45—50% (считая на **V**), и димер **V**, т. кип. 90°/10 *мм*. Получены **II** (приведены R, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, 102—103/740, 1,4131, 0,7183; C_2H_5, 130—131/752, 1,4261, 0,7435; C_3H_7, 45—46/15, 1,4310, 0,7553; C_4H_9, 60—61/13, 1,4360, 0,7621. **II** насыщают HCl (< 0°), затем встряхивают 15—20 час. (20°) с конц. HCl, насыщ. HCl-газом, после перегонки в вакууме получают с выходом 90% **III** (приведены R, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, 40—40,5/12, 1,4308, 0,8746; C_2H_5, 55—56/10, 1,4393, 0,8768; C_3H_7, 73—74/15, 1,4448, 0,8785; C_4H_9, 90—90,5/12, 1,4490, 0,8865. В эфирный р-р **IV** (1,1 моля RBr) вводят 4 *г* $HgCl_2$ и после растворения прибавляют (6 час., 13—15°) 0,5 моля **III**, перемешивают 5 час. при 20° и 2 часа при 35°. Выходы **I** от 30% ($R = C_4H_9$) до 50% ($R = CH_3$) на использованный **III**. Получены **I** (приведены R, т. заст., т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, —65,2°, 120,7—121,3/745, 1,4070, 0,7198; C_2H_5, стекло <—70°, 51/6, 1,4309, 0,7669; C_3H_7, стекло <—85°, 84/9, 1,4378, 0,7813; C_4H_9, стекло <—95°, 106/7, 1,4420, 0,7884. **I** ($R = C_2H_5$) синтезирован также в условиях р-ции **IV** с **III** из C_2H_5MgBr (115 *г* C_2H_5Br, 24 *г* Mg и 200 *мл* абс. эфира) и 0,25 моля 2,4-дихлор-2,4-диметилпентана, выход 5%, т. кип. 71—73/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4307, d_4^{20} 0,7693. При этом выделены также **V** и его димер, т. кип. 92°/12 *мм*. Е. Цветков

71508. Непрерывное гидрохлорирование дивинилацетилена. Акопян А. Е., Ж. прикл. химии, 1954, **27**, № 6, 639—644

Разработан метод гидрохлорирования дивинилацетилена (I), заключающийся в непрерывной подаче жидкого I и HCl (газа) в катализатор (20%-ный р-р CuCl в 42%-ный HCl) и в выводе полученного при р-ции неочищ. дихлорида; при этом выход дихлоргексадиена достигает при оптимальных условиях 75%. При конц-ии HCl в катализаторе до 29% (объемных) процесс не идет; с повышением конц-ии HCl присоединение HCl к I ускоряется и при 42% завершается в течение нескольких минут. Скорость процесса увеличивается с повышением конц-ии CuCl сперва быстрее, а затем медленнее. Повышение т-ры до 60—70° при-

XUM

водит к ускорению, а дальнейшее повышение — к уменьшению скорости процесса. М. А.

71509. Действие нуклеофильных реагентов на соединения типа $[Cl(CH_2)_nCCl_2-]_2$. Фрейдлина Р. Х., Кост Т. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 5, 644—646

Изучено действие нуклеофильных реагентов (НР) (KJ, CH_3COOK, NaCN) на гексахлоралканы $[X(CH_2)_n$-$CCl_2-]_2$ (I), где **а** X = Cl, $n = 2$; **б** X = Cl, $n = 4$; **в** X = Cl, $n = 6$. **Iа** не вступает в обменные р-ции с НР; **Iб** и **Iв** обменивают Cl в $ClCH_2$-группе. Исходные I получены гидрированием α,α,α,ω-тетрахлоралканов над Pt в присутствии оснований. 0,05 моля **Iб** и 0,15 моля NaJ в 50 *мл* ацетона кипятят 10 час., выход I (X = J, $n = 4$) 58%, т. пл. 113—114° (из петр. эф.). 0,05 моля **Iв** и 0,2 моля NaJ в 100 *мл* ацетона нагревают 12 час. при кипении, выход **I** (X = J, $n = 6$) 89,7%, т. пл. 94,5—95° (из сп.). Последний с NaCN дает **I** (X = CN, $n = 6$) (**Iг**), т. пл. 75°. 0,05 моля **Iв**, 0,15 моля безводн. CH_3COOK и 1 *г* KJ в 50 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при 120° 30 час., выход **I** (X = CH_3COO, n=6) (**Iд**) 83%, т. пл. 102—103° (из сп.). 7 *г* **Iд**, 50 *мл* CH_3OH и 0,5 *мл* HCl кипятят 5 час., CH_3OH и CH_3COOCH_3 отгоняют, добавляют 50 *мл* CH_3OH и 0,5 *мл* HCl и нагревают еще 5 час., выход I (X = OH, $n = 6$) 86%, т. пл. 76—77° (из бзл.). 0,06 моля **Iб**, 0,2 моля NaCN в 10 *мл* воды и 150 *мл* $HOCH_2CH_2OC_2H_5$ (II) нагревают 6 час., выход I (X = CN, $n = 4$) 90%, т. пл. 93—94°. 0,025 моля **Iв**, 0,06 моля NaCN, 0,5 *г* KJ в 10 *мл* воды и 100 *мл* **II** нагревают 6 час., выход **Iг** 93%, т. пл. 75° (из петр. эф.). 3,5 *г* **Iг**, по 15 *мл* конц. HCl и 15 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 8 час. выход **I** (X = COOH, $n = 6$) 82,7%, т. пл. 177—178° (из сп.). 0,1 моля **Iб**, 0,2 моля безводн. CH_3COOK и 1 *г* KJ в 100 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при 120° 18 час., выход 1,5,5,6,6,-пентахлор-10-ацетоксидекана 94%, т. пл. 46—46,5° (из сп.). 0,04 моля **Iв** и 0,14 моля NaJ в 50 *мл* ацетона нагревают 14 час. (т-ра бани 65°), выход 1-йод-7,7,8,8,14-пентахлортетрадекана 78%, т. пл. 83—83,5° (из сп.). Е. Цветков

71510. К вопросу об изомеризации окиси пропилена. Сергеев П. Г., Букреева Л. М., Полковникова А. Г., Хим наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 133

CH_3CHCH_2O (I) при проведении над контактом (70% Li_3PO_4 + 30% наполнителя) дает смесь CH_2=$CHCH_2OH$ (II) и C_2H_5CHO (III). При объемной скорости подачи (ОС) I∼1,6 час$^{-1}$ получено 98% **II**, при дальнейшем контакте с катализатором **II** превращается в III, и уменьшение ОС до 0,5 час$^{-1}$ дает 55% II и 40% III. Катализатор регенерируют продувкой при 375° 3 часа, производительность 240 *г* **II** на 1 *л* катализатора, время работы 1000 час. Г. Крупина

71511. Исследования в области несимметричных органических α-окисей. IX. Конденсация эпихлоргидрина с одноатомными спиртами. Пономарев Ф. Г., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 40, 151—154

Эпихлоргидрин (I) с одноатомными спиртами (ОС) (мол. соотношение I : ОС = 1 : 6) в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (II) (0,3% от суммы реагентов) дает $ROCH_2CHOHCH_2Cl$ (III). К 1,5 моля KOH или NaOH в 40 *мл* воды при 100° в вакууме 20 *мм* прибавляют по каплям 1 моль α,γ-дихлоргидрина глицерина, смесь отгоняют, эфиром извлекают **I**, выход 70%, т. кип. 115—119°. 3,8 моля абс. *изо*-C_4H_9OH, 1,03 *г* **II** и 0,64 моля **I** выдерживают 2 часа при —10°, получают 65% **III** (R = *изо*-C_4H_9), т. кип. 198—200°, $n^{20}D$ 1,4428, d_4^{20} 1,028. Так же получены **III** (даны R, выход в %, т. кип. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, 86, 170—172, 1,4452, 1,1671; C_2H_5, 71, 183—185, 1,4490, 1,1282, *изо*-C_3H_7, 70, 180—184, 1,4505; 1,091; *н*-C_4H_9, 70, 201—205, 1,4528, 1,06; *изо*-C_5H_{11} (**IV**), 60, 215—216, 1,443, 1,052; $C_6H_5CH_2$, 62, 180—182/10 *мм*, 1,5378, 1,049. **IV** получен при 18—20° за 48 час. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 23625. Е. Домнина

71512. К исследованию диокиси мирцена. Пигулевский Г. В., Адрова Н. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 136—137; **Поправка**, № 7, 2021

Окислением 0,81 моля мирцена (I) (т. кип. 57°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4737, d_4^{20} 0,8077, получение см. Арбузов Б., Абрамов В., Ber., 1934, 67, 1943) 0,94 моля CH_3COOOH в эфире получена моноокись, т. кип. 73—75°/14 *мм*, и диокись I (II), т. кип. 104—106°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,45145, d_4^{20} 0,9438. **II** при гидрировании над PtO_2 дает диокись дигидромирцена (III), т. кип. 79—81°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4175, d_4^{20} 0,8956. На основании спектров комб. расс. для **I**, **II** и **III** авторы приписывают **II** строение 2,3,6,6′-диоксидо-2-метил-6-метиленоктена-7, а **III** строение 2,3,6,6′-диоксидо-2-метил-6-метиленоктана. И. Котляревский

71513. Приготовление и свойства некоторых высших алифатических третичных гидроперекисей. Фореман, Ланкелма (The preparation and properties of some higher aliphatic *t*-hydroperoxides. Foreman Robert W., Lankelma Herman P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 409—411 (англ.)

2-гидроперекиси 2-метил-(I), 2-фенил-(II) и 2-циклогексилтетрадецила (III) получены в чистом виде окислением соответствующих спиртов 90%-ной H_2O_2 и определены их физ. константы. II обнаружена в продукте окисления 2-фенилтетрадекана (IV) при действии O_2 в УФ-свете. Спирты синтезированы из *н*-$C_{12}H_{25}Br$ и соответствующих кетонов (приведены выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}): 2-метилтетрадеканол-2 (**V**), 51, 102/1, 21,5, 1,4438, 0,838; 2-циклогексилтетрадеканол-2 (**VI**) 25, 166—170/1, 7—9, 1,4708, 0,852; 2-фенилтетрадеканол-2 (**VII**), 54, 165—168/1, 15—16,5, 1,4918; 0,898. К р-ру 0,0044 моля **V** в 9 *мл* лед. CH_3COOH прибавляли 0,106 моля H_2O_2 и 0,6 *мл* конц. H_2SO_4, перемешивали при 30° (1 час), добавляли 50 *мл* воды и экстрагировали *н*-пентаном. Экстракт промывали р-ром $NaHCO_3$ и охлаждали до —80°. Полученную **I** хроматографировали на Al_2O_3. Аналогично получены **II** и **III**. Приведены гидроперекись, выход в %, т. пл. в °C, т-ра разложения в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}: **I**, 16. 13—14, 127, 1,4474, 0,878; **III**, 12, 21—23, 115, 1,4715, 0,868; **II**, 50, 34, 98, 1,4902 (для переохлажденной жидкости), 0,920. **VI** дегидратировали нагреванием со следами H_2SO_4 в вакууме. Получали смесь олефинов, выход 38%, т. кип. 158—180/1 *мм*, которую перекристаллизовывали при —25° из ацетона. К р-ру 16 *г* олефинов в спирте добавляли 0,8 *г* Pd/C и гидрировали при 2,7 *ат*, получен **IV**, выход 65%, т. пл. —3° (из ацетона), $n^{20}D$ 1,4810. Через **IV** пропускали O_2 при 50—55° в УФ-свете в течение 17 дней. В продукте найдено 1,4% **II**, после хроматографирования — 6,4% **II**. Приведены линии ИК-спектров **I**, **II**, **III**, **V**, **VI** и **VII**. К. Пузицкий

71514. 2-алкинилформали, образующиеся при синтезе 2-алкинолов. Уотиз, Уэбстер (2-alkynyl formals formed during the synthesis of 2-alkynols. Wotiz John H., Webster James A.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 12, 1536—1537 (англ.)

Конденсацией гексина-1 с HCHO (I) по Иоцичу в разных условиях получают два побочных продукта: $(C_4H_9C{\equiv}CCH_2O)_2CH_2$ (II) и циклич. формаль C_4H_9C=$CHCH_2OCH_2O$ (III). **II** получают с выходом 24%, если при конденсации $C_4H_9C{\equiv}CH$ с I (Newman M. S., Wotiz J. H., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1292) употребить 120%-ный избыток I и разлагать комплекс HCl (к-той) в течение 2 час. При применении многократного избытка I, введении его в теплую реакционную смесь и

быстром разложении комплекса HCl (к-той) образуется III, т. кип. 94—97°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4979, d_4^{25} 1,26. II, т. кип. 135°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4608, d_4^{25} 0,907 (дан ИК-спектр), получают с выходом 70% при пропускании 0,33 моля I в смесь 0,09 моля гептин-2-ола-1 с 0,5 *г* безводн. $MgBr_2$ в 100 *мл* эфира. При гидрировании I с PtO_2 получают 78% гептилформаля (IV), т. кип. 135—138°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4269, d_4^{25} 0,840. **IV** получают также нагреванием (1 час, 100°) 0,15 моля гептанола (V) с 0,075 *экв* параформа и 0,2 *г* $FeCl_3$, выход 70%. Гидрирование II с PtO_2 при $\sim$3 *ат* приводит к смеси IV и V. И. Котляревский

71515. Катализ на анионообменных смолах. Конденсация нитропарафинов с альдегидами и кетонами. Асл, Аббот (Catalysis by anion exchange resins. Condensations of nitroparaffins with aldehydes and ketones. Astle Melvin J., Abbott Franklin P.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 11, 1228—1231 (англ.)

Амберлит IRa-400 (I) является эффективным катализатором конденсации CH_3NO_2 и $C_2H_5NO_2$ с альдегидами и некоторыми кетонами. Конденсация с $(CH_3)_2CHNO_2$ лучше проходит в присутствии амберлита IR-4B (II). I и II перед применением промывают 6—8 объемами 5%-ного р-ра NaOH, водой, спиртом и сушат при 20°. На воздухе I деактивируется, поглощая CO_2. 112 *г* CH_3NO_2, 81 *г* 37%-ного CH_2O и 7,5 *г* I перемешивают в равном объеме спирта 15 час. при 20°. Получен 2-нитроэтанол, т. кип. 83—85°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4300. 58 *г* C_2H_5CHO, 82,5 *г* $C_2H_5NO_2$, 75 *мл* спирта и 15 *г* I перемешивают 15 час. при 30°. Т-ра кипения 2-нитропентанола-3 107—109°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4467. Из 72 *г* $(CH_3)_2CHCHO$, 98 *г* $(CH_3)_2CHNO_2$, 100 *мл* спирта и 18 *г* II (48 час., 20°) получен 2-нитро-2,4-диметилпентанол-3, т. кип. 123—125°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4480. 196 *г* циклогексанона, 61 *г* CH_3NO_2, 200 *мл* спирта и 25 *г* I (7 дней, 20°) дали 1-(нитрометил)-циклогексанол, т. кип. 118—120°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4820. Получены следующие $RCH(OH)CH_2NO_2$ (III), $RCH(OH)CH(CH_3)NO_2$ (IV) и $RCH(OH)C(CH_3)_2NO_2$ (V) (приводятся R, выход в %, III : IV : V (III и IV получены с катализатором I, V с II): H, 16 : 45 : 12 (в присутствии I); C_2H_5, 68 : 68 : 30; *н*-C_3H_7, 69 : 41 (катализатор II) : 15; *изо*-C_3H_7, 36 : 36 (катализатор II): 19; C_6H_{13}, 63 : 59 : 19; C_6H_5, 59 : 22 : 14. Выход 2-метил-3 нитропропанола-2 из ацетона и CH_3NO_2 в присутствии I 19%. К. Пузицкий

71516. Синтез ацеталей с помощью катионообменников. Мастальи, Ламбер (Préparation d'acétals à partir d'échangeurs de cations. Mastagli Pierre, Lambert Paulette), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 3, 359—360 (франц.)

Действием ROH (I) на $CH_2{=}CHOC_2H_5$ (II) в присутствии катионообменника (смолы типа сульфированного спирта марки IR-120) синтезированы $CH_3CH(OR)_2$ (III), при этом происходит частичное омыление II (обнаружены CH_3CHO и C_2H_5OH). 1 моль II нагревают 3—4 часа с равным кол-вом IR-120 (100°), постепенно прибавляют 1 моль I, отфильтровывают IR-120, выделяют III. Получены III (приведены R, кол-ва I, II, IR-120, III в *г*, т. кип. III в °C/*мм*, *nD*(*t*) в °C): C_4H_9, 75, 75, 75, 22, 184—186, 1,410(16); C_7H_{15}, 110, 75, 75, 70, 152—154/15, 1,432(18); $C_{12}H_{25}$, 62, 31, 30, 27, 228/15, 1,442(18). Е. Караулова

71517. Каталитическое действие ионообменников при реакции Манниха, примененной к альдегидам. Мастальи, Ледюк (Action catalytique des échangeurs d'ions dans la réaction de Mannich appliquée aux aldéhydes. Mastagli Pierre, Leducq Pauline), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 8, 1050—1053 (франц.)

Р-ция Манниха применена к α-алкилзамещ. альдегидам; в качестве катализатора использован катионообменник — смола типа сульфированного стирола (амберлит IR-120) (I). 0,3 моля $(C_2H_5)_2CHCHO$, 0,3 моля пиперидина (II), 30 *мл* 40%-ного HCHO (III) и 20 *г* I нагревают 1 час при 85—95°, прибавляют 15 *мл* III и 10 *г* I и нагревают еще 3 часа, выделяют $C_5H_{10}NCH_2C(C_2H_5)_2CHO$, выход 16 *г*, т. кип. 114—117°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4665; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 165° (из сп.). Аналогично получены $C_5H_{10}NCH_2CRR'CHO$ (приведены исходное в-во, кол-во в *г*, кол-во II в *г*, III в *мл*, I в *г*, R, R', выход в *г*, т. кип. в °C/*мм*, *nD*(*t*) в °C, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона (из сп.) в °C): $C_3H_7CH(CH_3)CHO$, 33, 28, 45, 30, CH_3, C_3H_7, 17,5, 114—118/10, 1,466(19), 131; $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CHO$, 32, 21, 38, 20, C_2H_5, C_4H_9, 9,6, 137—141/11, 1,468(19), 124; $C_6H_5CH(CH_3)CHO$, 27, 17, 30, 15, CH_3, C_6H_5, 6,5 160—166/10, 1,534(20), 159. Е. Караулова

71518. Реакции некоторых производных ββ-дигалоидозамещенных пропионовых альдегидов. Протопопова Т. В., Сколдинов А. П., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3355—3360

Действием $CHBr_3$ (I) на винилацетат (II) в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ (III) синтезирован $CHBr_2CH_2CHBr(OCOCH_3)$ (IV). Взаимодействием IV с семикарбазидом (V) получен семикарбазон β,β-дибромпропионового альдегида (VI), циклизующийся при нагревании с CH_3COONa в амид пиразол-1-карбоновой к-ты (VII), который омылением и декарбоксилированием превращали в пиразол (VIII); последний получен также при р-ции IV с гидразингидратом (IX). При р-ции IV с фенилгидразином (X), гидроксиламином (XI), анилином (XII) и гуанидином (XIII) получены соответственно 1-фенилпиразол (XIV), изоксазол (XV), дианил малондиальдегида (XVI) и 2-аминопиримидин (XVII). Эти же соединения были также получены из $CHCl_2CH_2CHBr(OCOCH_3)$ (XVIII). К 0,32 моля I при 65° за 1 час одновременно прибавляли 0,16 моля II и р-р 1,3 *г* III в 0,08 моля I, нагревали (3 часа, 70—75°). Получен IV, выход 37%, т. кип. 98—98,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5365, d_4^{20} 2,0946. К 0,012 моля IV в 32 *мл* спирта прибавляли 0,013 моля солянокислого V в 5 *мл* воды и 0,03 моля CH_3COONa в 5 *мл* воды. Через 2 часа выделили 43% VI, т. пл. 125—126° (разл.). К 0,005 моля VI в 30 *мл* 50%-ного спирта прибавляли 0,013 моля CH_3COONa и кипятили 1,5 часа. Синтезирован VII, выход 96%, т. пл. 135—137° (разл., из воды). К 0,5 *г* VII прибавляли 2,5 *мл* 20%-ной HCl, кипятили 1,5 часа, подщелачивали NaOH, получен VIII, т. пл. 69—70°; пикрат, т. пл. 156—158°. К 0,015 моля IV в 50 *мл* спирта прибавляли 0,017 моля IX в 7 *мл* спирта, затем при 60—70° за 1,5—2 часа 0,044 моля CH_3COONa в 25 *мл* 50%-ного спирта, кипятили 1 час, получено 55% VIII. 0,015 моля XVIII в 35 *мл* 50%-ного спирта и 0,018 моля IX при нагревании (65°, 2,5 часа) и подщелачивании NaOH дают VIII, выход 65%. Кипячением 0,015 моля XVIII в 20 *мл* спирта и 0,016 моля солянокислого X в 15 *мл* воды. 3 часа синтезирован XIV, выход 61%, т. кип. 107—108°/6 *мм*. К смеси 0,015 моля IV в 30 *мл* спирта и 0,017 моля X в 15 *мл* воды прибавляли 0,06 моля CH_3COONa в 9 *мл* воды и 20 *мл* спирта, кипятили 2,5 часа, получено 63% XIV; аурат, т. пл. 178—180° (разл.). 0,02 моля XVIII в 15 *мл* 60%-ного спирта и 0,02 моля солянокислого XI кипятили 1,5 часа и отгоняли в р-р $CdCl_2$, получена соль XV и $CdCl_2$, выход 76%. К 0,029 моля IV в 60 *мл* спирта и 0,04 моля XI прибавляли при кипении 0,09 моля CH_3COONa в 10 *мл* воды, кипятили 30 мин. Получена соль XV и $CdCl_2$ выход 55%. Смесь 0,006 моля IV в 15 *мл* спирта и 0,013 моля XII кипятили 1,5 часа, при добавлении 8 *мл* воды выпал бромгидрат XVI, выход 80%, т. пл. 211—212° (из CH_3OH). 0,5 *г* бромгидрата XVI в 15 *мл* спирта и 0,65 *г* NaOH в 2 *мл* воды через 1 час разбавляли водой, получено 0,2 *г* XVI, т. пл. 114—115° (из разб. сп.). Аналогично из XVIII получен XVI с выхо-

ХИМ

дом 64%. К р-ру 0,0105 моля солянокислого **XIII** в 25 *мл* абс. спирта, насыщ. при 0° HCl (газом), прибавляли 0,01 моля **IV** в 5 *мл* абс. спирта, насыщали HCl (газом) 3 часа, кипятили 2,5 часа, упаривали, прибавляли 3 *мл* воды и избыток NaOH. Синтезирован **XVII**, выход 79%, т. пл. 125—126°. Аналогично из **XVIII** с выходом 71% получен **XVII**. К. Пузицкий

71519. Ацетилирование алкенов уксусным ангидридом (стереохимический аспект). Арно (Sur l'aspect stéréochimique de l'acétylation des alcènes par l'anhydride acétique. Arnaud Paul), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 13, 1785—1787 (франц.)

Исследовано ацетилирование 2,4,4-триметилпентена-1 (**I**) и 2, 4,4-триметилпентена-2 (**II**) в присутствии катализаторов. 0,5 моля 100%-ной H_2SO_4 и 1 моль $(CH_3CO)_2O$ (**III**) перемешивают 20 мин. (80°), при 40° к смеси прибавляют 51 *г* **III** и 1,5 моля **I** (т. кип. 98,6°/700 *мм*, $n^{20}D$ 1,4096), через 1 час (40°) получают в-во, выход 52%, т. кип. 70—85/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4545. Разгонкой этого продукта выделяют 2 стереоизомерных формы 4,6,6-триметилгептен-3-она-2: 20% в-ва (**IV**), т. кип. 102,5°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4539; динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 111°, и 80% в-ва (**V**), т. кип. 108,5°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4550; ДНФГ, т. пл. 165,5°. Гидрирование **IV** и **V** над Pt дает 4,6,6-триметилгептанон-2; ДНФГ, т. пл. 72,5—73°. Строение **IV** и **V** подтверждено данными ИК-спектров. При действии на **I** $ZnCl_2$ и $SnCl_4$ (последний с CH_3COCl) получают ~5% **IV**, 10—15% **V** и 6,6-диметил-4-метиленгептанон-2 (**VI**), т. кип. 102,7°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4400. **I** с BF_3 и **III** дает 80% β,γ-этиленовой формы и 20% **V**. При действии выше перечисленных катализаторов на **II** происходит его изомеризация в **I** (на 80%), поэтому при ацетилировании **II** образуются те же продукты, что и в случае **I**. Приведены данные УФ-спектров **IV**, **V**, **VI**. Е. Караулова

71520. Катализируемая основаниями конденсация альдегидов с α,β-ненасыщенными кетонами. Пауэлл, Уассерман (Base-catalyzed condensations of aldehydes with α,β-unsaturated ketones. Powell Sargent G., Wasserman William J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1934—1938 (англ.)

Взаимодействие окиси мезитила (**I**) с C_2H_7CHO (**II**) приводит к продукту конденсации по α-CH_3-группе, $C_3H_7CH=CHCOCH=C(CH_3)_2$ (**III**). Конденсация по винилогичной γ-CH_3-группе наблюдалась лишь при р-ции C_6H_5CHO с $(CH_3)_3CCOCH=CHCH_3$ (**IV**). 300 *г* **II** прибавляют 13 час. к 32 *г* KOH в 25 *мл* воды и 810 *г* **I** в 800 *мл* диоксана, смесь нейтрализуют 160 *г* винной к-ты, из фильтрата получают 14% $C_3H_7CH=C(C_2H_5)CHO$ (**V**), т. кип. 62—63°/14 *мм*, $n^{26}D$ 1,4398; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 122—123° (из сп.); 22% **III**, т. кип. 92—94°/12 *мм*, $n^{26}D$ 1,4798; ДНФГ, т. пл. 138—139° (из сп.), 1,6%, по-видимому, 2,4-диэтилоктадиен-2,4-аля (**VI**), т. кип. 125—127°/5 *мм*, $n^{26}D$ 1,4790; 2,4-динитрофенилсемикарбазон (ДНФСК), т. пл. 102—103° (из бзл.-гексан). При гидрировании над 10%-ным $Pd/BaSO_4$ **V** дает 2-этилгексаналь; ДНФГ, т. пл. 120—121°. Гидрирование **III** над PtO_2 приводит к $(CH_3)_2CHCH_2COC_5H_{11}$ **VII**), выход 71%, т. кип. 88—89°/18 *мм*; оксаломонофенилдигидразон (ОФДГ), т. пл. 125—127° (из бзл.). Строение **VII** подтверждено встречным синтезом (франц. пат. 799037, 30.05.1936; Chem. Abstrs, 1936, **30**, 7581); ОФДГ, т. пл. 128—129° (из бзл.); семикарбазон, т. пл. 55—56° (из сп.). **VI** при гидрировании над PtO дает в-во $C_{12}H_{24}O$; ДНФСК, т. пл. 150—151° (из сп.). 36 *г* $CH_3CHBrC_5H_{11}$ прибавляют (1 час.) к 39 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 6,9 *г* Na в 150 *мл* абс. спирта при кипении, кипятят 18 час., фильтрат упаривают и кипятят 2 часа с 200 *мл* 10%-ного NaOH, подкисляют и отгоняют с паром 3 *г* $CH_3CHBrC_5H_{11}$, 16% $CH_3COCH_2CH(CH_3)C_5H_{11}$ (**VIII**), т. кип. 108—112°/39 *мм*, и 13% $CH_3COCH(COOC_2H_5)CH(CH_3)C_5H_{11}$, т. кип. 142—142,5°/11 *мм*; ДНФСК **VIII**, т. пл. 182—183° (из бзл.-гексан); ОФДГ **VIII**, т. пл. 124,5—125,5° (из бзл.). C_3H_7COCl и $(CH_3)_3CMgCl$ дают 5% $(CH_3)_3CCOC_3H_7$ (**IX**), т. кип. 138—149°, $n^{24,5}D$ 1,4098, 8% $C_3H_7COOC_4H_9$ и 50% $(CH_3)_3CCH(C_3H_7)OCOC_3H_7$ (**X**), т. кип. 203—206°, $n^{24,5}D$ 1,4224. **IX** получен независимым путем (Leroide J., Ann. Chim., 1921(9), **16**, 369), выход 73%; ДНФГ, т. пл. 118—120°. Омыление **X** водно-спирт. KOH (16 час.) приводит к $(CH_3)_3CCHOHC_3H_7$, выход 83%, т. кип. 153—155°, $n^{24,5}D$ 1,4528. 37 *г* Br_2 прибавляют 2,5 часа при 65° к 29 *г* **IX**, 63 *мл* CH_3COOH и 54 *мл* воды, смесь разбавляют 50 *мл* воды и нейтрализуют при 10° Na_2CO_3, выход $(CH_3)_3CCOCHBrC_2H_5$ 69%, т. кип. 78—80°/13 *мм*. Дегидробромирование последнего с коллидином (2 часа, кипение) приводит к **IV**, выход 73%, т. кип. 48—50°/13 *мм*; ДНФГ, т. пл. 132—133° (из сп.). 210 *г* $CH_3CH=CHCHO$ и $(CH_3)_3CMgCl$ (из 122,5 *г* Mg и 462 *г* $(CH_3)_3CCl$) дают (Stevens P. G., J. Amer. Chem. Soc., 1934, **56**, 1425) 22% $(CH_3)_3CCHOHCH=CHCH_3$ (**XI**), т. кип. 66—70°/30 *мм*, $n^{25}D$ 1,4353, и 2% $(CH_3)_3CCH(CH_3)CH_2CHO$, т. кип. 64—67°/31 *мм*, $n^{25}D$ 1,4227; ДНФГ, т. пл. 112—112,5° (из сп.). 122 *г* **XI** в 900 *мл* пиридина прибавляют к $CrO_3 \cdot C_5H_5N$ (из 300 *г* CrO_3 и 3 *л* пиридина), через 60 час. (20°) смесь выливают в 6 *л* воды, выход **IV** 39%. 72 *г* **II** прибавляют (75 мин.) к смеси 47 *г* **IV** в 75 *мл* тетрагидрофурана и 1 *г* KOH в 1*мл* воды, через 45 мин. добавляют 1 *г* KOH в 1 *мл* воды, через 15 мин. нейтрализуют винной к-той, выделяют **IV**, 19% **V** и 45% $C_3H_7CHOHCH(C_2H_5)CHO$, т. кип. 98—102°/10 *мм*, $n^{25,5}D$ 1,4454, последний при нагревании (1 час) с йодом дает **V**. 6 *г* **IV** и 4,3 *г* $(CH_3)_3CCHO$ в 50 *мл* абс. спирта обрабатывают при 0° р-ром C_2H_5ONa (1,5 *г* Na в 25 *мл* сп.), через 12 час. смесь разбавляют 250 *мл* воды и получают 1 *г* **IV** и 48% $(CH_3)_3CCOCH_2CH(OC_2H_5)CH_3$ (**XII**), т. кип. 73—75°/15 *мм*, $n^{24,5}D$ 1,4237; ДНФГ, т. пл. 90—91° (из сп.). C_6H_5CHO и **IV** в аналогичных условиях дают $(CH_3)_3CCOCH=CHCH=CHC_6H_5$ (**XIII**), выход 28%, т. кип. 140—142°/1 *мм*; ДНФГ, т. пл. 202—204° (из сп.-этилацетат). **XIII** получен также конденсацией $C_6H_5CH=CHCHO$ и $(CH_3)_3CCOCH_3$ (**XIV**), выход 38%, т. пл. 56—57° (из сп.). 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3CH=CHCHO$ и **XIV** дают 3,4-$(CH_2O_2)C_6H_3CH=CHCOC(CH_3)_3$ (**XV**), выход 73%, т. пл. 93—94° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 149—156° (из сп.). **XV** синтезирован также из пиперонали и **XIV**, выход 95%. Остаток после перегонки продажного препарата **II** (~30% общего кол-ва) содержит **V**, C_3H_7COOH, $C_3H_7CHOHCH(C_2H_5)CHO$ и $C_3H_7CHOHCH(C_2H_5)CH_2OCOC_3H_7$, т. кип. 97—100°/0,5 *мм*, $n^{24,8}D$ 1,4428; омыление последнего приводит к $C_3H_7CHOHCH(C_2H_5)CH_2OH$, т. кип. 129—129.5/11 *мм*, $n^{24,5}D$ 1.4521. Приведены УФ-спектры **III**, **IV**, **XII**, **XV**, **ДНФГ V** и **ИК**-спектры **VII**, **VIII** и **XII**. Е. Цветков

71521. Каталитическое превращение смеси первичных спиртов изостроения в кетоны. Болотов Б. А., Розенберг-Маршова Н. А., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 2, 286—292

Дегидрирование смеси изобутилового (т. кип. 106—108°) и изоамилового (т. кип. 130—132°) спиртов над Cu-катализатором (Болотов Б. А., Долгов Б. Н., авторская заявка № 92622 за 1950 г.) приводит при 425° и объемной скорости (ОС) 150 час$^{-1}$ к смеси диизопропил-, диизобутил- и изопропилизобутил (**I**) кетонов с выходом соответственно 10,6, 14,6 и 23,0%. При изменении соотношения спиртов общий выход кетонов не изменяется, выход **I** изменяется мало, а выход одного из *симм*-кетонов сильно возрастает за счет снижения выхода другого. При р-ции выделяется большое кол-во CO (9—10% в газах), что авторы объясняют получением кетонов за счет альдольной конденсации промежуточно образующихся альдегидов. При увеличении ОС в 2—3 раза в конденсате сильно возрастает кол-во альдегидов и сложных эфиров за счет уменьшения

ХИМ

кол-ва кетонов, что объясняется меньшей скоростью образования последних по сравнению с первыми. При 300° образуются сложные эфиры (24,1%, из них 11% изобутилизобутирата), изоальдегиды (16%) и лишь 6,4% кетонов (из них 4% I), при этом в газах преобладает CO_2 за счет образования кетонов путем разложения сложных эфиров. I имеет т. кип. 146,5—147°, $n^{20}D$ 1,4089, d_4^{20} 0,8138; семикарбазон, т. пл. 142°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 114—116°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 51147. И. Котляревский

71522. Получение алкилвинилкетонов. Арчер, Дикинсон, Ансер (Preparation of alkyl vinyl ketones. Archer S., Dickinson William B., Unser Mary J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 92—93 (англ.)

Алкилвинилкетоны образуются дегидрохлорированием β-хлоркетонов при нагревании с C_6H_5COONa; в отсутствие последнего р-ция протекает бурно. К смеси 90 *г* 1-хлорпентанона-3 (I) и 0,5 *г* гидрохинона (II) добавляют последовательно 120 *г* безводн. C_6H_5COONa (10 мин.), 90 *г* I и 120 *г* C_6H_5COONa, кипятят, отгоняют в охлаждаемый льдом приемник, содержащий 0,1 *г* II, этилвинилкетон, выход неочищ. 78%, с $C_6H_5NH_2$ дает 1-фениламинопентанон-3, т. пл. 56,2—57,2 (из сп.). Высшие винилкетоны получают так же, добавляя к смеси галоидкетона и C_6H_5COONa двойной объем даутерма для повышения выхода и предотвращения образования твердых осадков. Получены $RCOCH{=}CH_2$ (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/11 *мм*): *н*-C_3H_7, 27, 25—26; *н*-C_4H_9, 34, 44—45; *н*-C_5H_{11}, 26, 58—61. Б. Мерков

71523. Синтез винилацетона. Дашкевич Б. Н., Науч. зап. Ужгородск. ун-т, 1955, **12**, 24—27

Реакцией Зайцева — Гриньяра из кетена (I) и бромистого аллила (II) синтезирован винилацетон (III). I приготовлен пропусканием паров ацетона над обожженной глиной при 600—650°. Из 5,03 *г* Mg, 25 *г* II и I (из 150 *мл* ацетона) в эфир. р-ре получено 17.6% III, т. кип. 106—107°, т. пл. семикарбазона III 143—145°. М. Терпугова

71524. Исследования в области производных β-дикарбонильных соединений. I. Синтез β-хлорвиникетонов. Климко В. Т., Михалев В. А., Сколдинов А. П., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 370—374

Взаимодействием хлорангидридов к-т с $CH_2{=}CHCl$ (I) в присутствии $AlCl_3$ синтезирован ряд алкил- и арил-β-хлорвинилкетонов. Выделены промежуточные продукты этого синтеза — β,β-дихлорэтилкетон. К 39 *г* CH_3COCl в 50 *мл* $CHCl_3$ при 10—15° прибавляют 66,5 *г* $AlCl_3$, а затем при 24—26° 1,5—2 часа пропускают I (из 119 *г* $(CH_2Cl)_2$ (II)). Через 10 мин. смесь разлагают льдом, из органич. слоя выделяют $CH_3COCH_2CHCl_2$ (III), выход 50%, т. кип. 60—62°/8 *мм*, $n^{18}D$ 1,4571, d_4^{20} 1,242. 24 *г* III, 10 *г* $CaCO_3$ и 100 *мл* воды кипятят 2 часа, фильтруют, $CHCl_3$ извлекают $CH_3COCH{=}CHCl$ (IV), выход 67%, т. кип. 40°/15 *мм*, $n^{18}D$ 1,4691, d_4^{18} 1,122, т. заст. 8,7°. Через смесь 23 *г* C_2H_5COCl, 50 *мл* $CHCl_3$ и 33 *г* $AlCl_3$ 2 часа пропускают I, разлагают льдом, извлекают $CHCl_3$, органич. слой кипятят 4—5 час. с 8 *г* $NaHCO_3$ в 25 *мл* воды, выделяют $C_2H_5COCH{=}CHCl$, выход 50,7%, т. кип. 48—51°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4610, d_4^{20} 1,0910. Аналогично получены $RCOCH{=}{=}CHCl$ (перечислены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, 84, —, —, —; C_3H_7, 73,5, 57—59/12, 1, 4620, 1,0520; *изо*-C_4H_9, 65,7, 62—63/12, 1,4578, 1,0124; *н*-C_5H_{11}, 59,9, 76—77/7, 1,4620, 1,0157; C_6H_5, 63,7, 120—123/10, 1,5770, 1,2080. К 18,5 *г* *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ в 100 *мл* II за 1 час при 20—25° вносят 13,3 *г* $AlCl_3$, одновременно пропуская I (из 15 *г* II), I пропускают при 40—45° еще 1,5—2 часа, смесь разлагают льдом, органич. слой кипятят 2 часа с 100 *мл* 10%-ного $NaHCO_3$, выделяют *n*-$NO_2C_6H_4COCH_2CHCl_2$ (V), выход 65,7%, т. пл. 81° (из бзл.). К 10 *г* V в 80 *мл* безводн. эфира при 10° за 10 мин. прибавляют 4 *г* $(C_2H_5)_3N$ (VI) в 20 *мл* эфира, через 2 часа фильтруют, упаривают эфир, в остатке — *n*-$NO_2C_6H_4COCH{=}CHCl$ (VII), выход 87,8%, т. пл. 88—89° (из петр. эф.). К 8,7 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4COCl$ в 100 *мл* II постепенно прибавляют 8 *г* $AlCl_3$ в 15 *мл* CH_3NO_2, одновременно пропуская I (из 49,5 *г* II), обрабатывают льдом, органич. слой кипятят 30 мин. с 20 *мл* 2,5%-ного $NaHCO_3$, отгоняют р-ритель, извлекают петр. эфиром *n*-$CH_3OC_6H_4COCH_2$-$CHCl_2$ (VIII), выход 48,9%, т. пл. 58° (из петр. эф.). *n*-$CH_3OC_6H_4COCH{=}CHCl$ получают из VIII аналогично VII, выход 61,2%, т. пл. 50° (из петр. эф.). К 24,1 *г* *o*-BrC_6H_4COCl в 100 *мл* II за 1 час прибавляют 14,7 *г* $AlCl_3$ в 20 *мл* CH_3NO_2, одновременно пропуская I, пропускают I еще 1 час, обрабатывают льдом, отгоняют II, остаток растворяют в 100 *мл* безводн. эфира и прибавляют 5 *г* VI, выделяют *o*-$BrC_6H_4COCH{=}CHCl$ (IX), выход 42,9%, т. пл. 50° (из петр. эф.). Если брать избыток VI, то образующийся IX реагирует с VI, давая четвертичное аммониевое основание. Е. Караулова

71525. Синтез алленовых кетонов. Бертран (Obtention de cétones alléniques. Bertrand Marcel), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 13, 1790—1791 (франц.)

Кетоны $RCOCH{=}C{=}CH_2$ (I) получены окислением $RCHOHCH_2C{\equiv}CH$ (II). Получены II (перечислены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5, 64, 58—59/25, 1,4437, 0,8918; C_3H_7, 71, 59/12, 1,4446, 0,8786. К р-ру II в CH_3COCH_3 при 0° прибавляют р-р CrO_3 (90% теор.) в 4 н. H_2SO_4, через 12 час. (~20°) экстрагируют эфиром I (перечислены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5, 62—65, 49—50/20, 1,4592, 0,8936; C_3H_7, 58—60, 52—53/10, 1,4625, 0,8813. Приведены данные ИК-спектров I. При окислении C_6H_5CHOH-$CH_2C{\equiv}CH$ образуется полимер и, вероятно, смесь алленового и ацетиленового кетонов. Е. Караулова

71526. Исследование продуктов взаимодействия гексаметилацетона с галоидалкенилами аллильного типа в присутствии магния. Соколова Е. Б., Федорина Н. А., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 35—39

Взаимодействием гексаметилацетона (I) с хлористым изобутенилом (II) и хлористым аллилом (III) в присутствии Mg синтезированы ди-*трет*-бутилизобутенилкарбинол (IV) и ди-*трет*-бутилаллилкарбинол (V). Гидрированием IV получен ди-*трет*-бутилизобутилкарбинол (VI). VI не дегидратируется смесью $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa; дегидратация в присутствии J_2 сопровождается изомеризацией скелета и приводит к смеси соединений. При дегидратации V $(CH_3CO)_2O$ и J_2 происходит заметная полимеризация образующегося диена и выделить индивидуальные углеводороды не удается. I получен из *трет*-C_4H_9MgCl и $(CH_3)_3$-$CCOCl$, выход 30%, т. кип. 150—153°, $n^{20}D$ 1,4184, d_{20}^{20} 0,8230. К 2,77 *г-атома* Mg прибавляют смесь 0,46 моля I и 0,92 моля II в эфире; выход IV 87%, т. кип. 130—140°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4710, d_{20}^{20} 1,8860. Выход V из 0,49 моля I, 0,97 моля III и 2,82 *г-атома* Mg 73,86%, т. кип. 108°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4662, d_{20}^{20} 0,8731. IV гидрируют в CH_3OH над скелетным Ni (122°, давл. H_2 140 *ат*, 22 часа); т. кип. VI 85—86°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4562, d_{20}^{20} 0,8631. 10 *г* VI с 2 *г* $(COOH)_2$ нагревают 6 час. при 150—180°, получают олефин C_9H_{18} (?), т. кип. 145—150°, $n^{20}D$ 1,4300, d_{20}^{20} 0,7475. К. Пузицкий

71527. Новые пути синтеза кетена. Дашкевич Б. Н., Ренгевич Е. Н., Науч. зап. Ужгородск. ун-та, 1955, **12**, 13—17

Исследовано получение кетена (I) взаимодействием $CH_2{=}CBr_2$ (II) с окислами Hg, Ag и Cu. При проведении р-ции с жидким, газообразным (100—500°) II и в р-ре лучшие результаты дают Ag_2O и Cu_2O. II полу-

ХИМ

чают из этилена через 1,2-дибромэтан (III). 560 *г* III и 320 *г* KOH превращают в бромистый винил, который пропускают в 580 *г* брома. Выход трибромэтана (IV) 79,3%, т. кип. 183—188°. 250 *г* IV с 150 *г* KOH в 150 *мл* спирта дают 91,8% II, т. кип. 92°, одновременно образуется $CH{\equiv}CBr$. 33 *г* II пропускают при 175—180° над Cu_2O (на асбестовой вате), выделяют 17,5 *г* II, 1,584 *г* I в виде ацетанилида и 0,021 *г* I в виде разб. CH_3COOH. Выход I 47,2% на прореагировавший II.

М. Шварцберг

71528. Димеры высших алкилкетенов. Ода, Окада (高級アルキルケテンダイマーに關する研究. 小田良平, 岡田太一), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1124—1125 (японск.)

Изучены р-ции димеров децилкетена (I) и гексадецилкетена (II), полученных известными способами (см. Sauer J. C., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2445; РЖХим, 1955, 18657). В противоположность дикетену (III) I устойчив к кипячению (5 час.) с водой. При нагревании (3 часа) 1 моля I с 2 молями фенилгидразина образуется не пиразолон, как в случае III, а N-фенилгидразид лауриновой к-ты (IV — к-та), выход колич., т. пл. 108—109° (из сп.), строение подтверждено встречным синтезом из хлорангидрида IV и кислотным гидролизом (кипячение с 50%-ной H_2SO_4) до IV. Аналогично при нагревании 0,01 моля II с 0,01 моля *п*-сульфофенилгидразида в присутствии 0,4 *г* порошка NaOH (125—130°, 90 мин.) образуется с выходом 70% $C_{16}H_{33}CH_2CONHNHC_6H_4SO_3Na$. При нагревании 0,025 моля I с 0,025 моля N-метилтаурина 1 час при 40—120° получено 12 *г* $C_{10}H_{21}CH_2CON(CH_3)$-$CH_2CH_2SO_3Na$. При нагревании 4,5 *г* I с 1,3 *мл* 33%-ного NH_4OH, 9 *мл* воды (45—50°, 1 час) образуется 3 *г* амида IV. Из 4 *г* I и этаноламина (1 : 1) при 37—40° (1 час) получено 2 *г* $C_{11}H_{23}CONHCH_2CH_2OH$, т. пл. 86—87°. Из I и этилендиамина (1 : 2) при 45—50° (1 час) получен $C_{11}H_{23}CONHCH_2CH_2NHCOC_{11}H_{23}$, т. пл. 156° (из сп.). При нагревании (130—140°, 5 час.) эквимолярных кол-в I и глицерина образуется глицериновый эфир β-кетокислоты; аналогично (110°, 5 час.) из I и пентаэритрита получается пентаэритритовый эфир β-кетокислоты, что подтверждено кетонным расщеплением вышеупомянутых эфиров до лаурона.

Л. Яновская

71529. Опыт взаимодействия кетена с комплексом Ж. И. Иоцича. Дашкевич Б. Н., Светкин Ю. В., Научн. зап. Ужгородск. ун-т, 1955, 12, 33—38

Взаимодействие $BrMgC{\equiv}CMgBr$ (I) с кетеном (II) приводит к ацетилацетилену (III) и диацетилацетилену (IV). I также получается при пропускании C_2H_2 в C_2H_5MgBr (32 часа, 0°). С ацетоном I дает тетраметилбутиндиол, т. кип. 204—206°, т. пл. 94—96°. 1 моль I за 10 час. приливают к 400 *мл* эфира, через р-р 14 час. пропускают ток II (из 150 *г* ацетона), после разложения 5%-ной H_2SO_4 получают III, т. кип. 85°, тот же опыт с большим кол-вом II дает следы IV. III с CH_3MgJ образует диметилэтинилкарбинол, т. кип. 102—103°, $n^{20}D$ 1,4217. При пропускании C_2H_2 в р-р C_2H_5MgCl выпадает MgC_2.

И. Котляревский

71530. Синтез алкилацетатов из кетена и алифатических спиртов. Исосима (ケテンと脂肪族アルコールとから酢酸アルキルの合成.磯島敏三), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1415—1417 (японск.)

Изучено действие кетена на метанол, этанол, *н*-пропанол, изопропанол, *н*-бутанол, изобутанол, *втор*-бутанол, *н*-амиловый спирт, изоамиловый спирт и *н*-гексанол. Во всех случаях образуются соответствующие алкилацетаты. При низких т-рах (начальная т-ра 5—9°) выходы алкилацетатов составляют 42—54% (без катализатора); 67—100% (с добавкой конц. H_2SO_4), 70—99% с добавкой $BF_3(C_2H_5)_2O$. При высоких т-рах (50—95°) выходы алкилацетатов составляют 38—56% (без катализатора), 68—91% (конц. H_2SO_4); 72—95% $[BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O]$; 62—91% $[BF_3 \cdot (CH_3CO)_2O]$.

Л. Яновская

71531. Некоторые реакции 1,4-дихлорбутанона-2. Арбузов Ю. А., Дяткин Б. Л., Шевелев С. А., Докл. АН СССР, 1957, 112, № 2, 261—263

При взаимодействии 0,2 моля 1,4-дихлорбутанона-2 (I) с 0,2 моля безводн. CH_3COOK в лед. CH_3COOH получен 1-хлор-4-ацетоксибутанон-2 (II), выход 72%, т. кип. 93—95°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4565, d_4^{20} 1,2236, который под действием $KHSO_4$ при 145—150° и 30—35 *мм* превращается в хлорметилвинилкетон (III), выход 30%, т. кип. 57—60°/32 *мм*, $n^{20}D$ 1,4690, d_4^{20} 1,1478; последний при 3-час. нагревании на водяной бане с 1,1-дициклогексенилом (IV) в присутствии гидрохинона дает 1-хлорацетил-2,3,4,5-дициклогексаноциклогексен-3 (V), выход 53%, т. пл. 104—105° (из сп.). II при нагревании с IV в присутствии CH_3COOK отщепляет CH_3COOH и также дает V, выход 26%. Доказано, что образование II из I происходит через III, что подтверждается получением 1-хлорацетил-2,5-эндометиленциклогексена-3 (выход 81%, т. кип. 94—95°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5138, d_4^{20} 1,1772) при взаимодействии I с циклопентадиеном в присутствии CH_3COOK, а также образованием II при взаимодействии III с лед. CH_3COOH в присутствии CH_3COOK (3,5 суток при 20°). При нагревании III с безводн. HCOOH 1,5 часа также получается 1-хлор-4-формоксибутанон-2 (выход 53%, т. кип. 99—100°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4640, d_4^{20} 1,2955), а при 6-час. нагревании III с CH_3COOK в CH_3COOH образуется ацетоксиметилвинилкетон, выход 33%, т. кип. 73—74°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4452, d_4^{20} 1,0882; последний при нагревании с IV в присутствии гидрохинона дает 1-ацетоксиацетил-2,3,4,5-дициклогексаноциклогексен-3, выход 73%, т. пл. 134,5—135° (из водн. ацетона).

Н. Кологривова

71532. Направление енолизации ацетилпинаколина. Иимура (アセチルピナコリンのエノール化方位. 飯村富士郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 12, 1855—1858 (японск.)

Как показало изучение ИК-спектра, в пиридиновом р-ре ацетилпинаколин (I) полностью енолизован. При этерификации I посредством CH_2N_2 в эфире (20°, 12 час.) енолизация проходит по обоим CO-группам, в результате образуется два метиловых эфира (II) с т. кип. 78°/18 *мм* и (III) с т. кип. 88°/18 *мм*; при стоянии в течение месяца II превращается в изомер (IV) с т. кип. 59—62°/18 *мм*; а III — в изомер (V) с т. кип. 77—79°/18 *мм*. На основании результатов озонолиза II и III, литературных аналогий и УФ-спектров I, II, III, IV и V для II и IV принято строение соответственно *цис-* и *транс-*$(CH_3)_3CCOCH{=}C(OCH_3)CH_3$, а для III и V — строение *цис-* и *транс-*$(CH_3)_3CC(OCH_3){=}{=}CHCOCH_3$. При действии NH_2OH на I (метанол-CH_3COOH-вода, нагревание 2 часа) образуется только один изоксазол $(CH_3)_3CC{=}CHC(CH_3){=}NO$ (VI) с т. кип. 63°/16 *мм*, соответствующий направлению енолизации по CO-группе, соседней с *трет*-C_4H_9-группой. Строение VI подтверждено образованием его при действии NH_2OH на III (CH_3ONa, метанол, 100°, 2 часа).

Л. Яновская

71533. Пинаколиновая перегруппировка *мезо-* и *d,l*-3,4-диметилгександиолов-3,4. Рив, Карикхофф (The pinacol rearrangement of *meso-* and *d,l*-3,4-dimethyl-3,4-hexanediol. Reeve Wilkins, Karickhoff Michael), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6053—6054 (англ.)

При пинаколиновой перегруппировке *мезо-* (I) и *d,l*-3,4-диметилгександиолов-3,4 (II) смесь продуктов р-ции содержит 70—73% 3-метил-3-этилпентанона-2

(III). Из 269 *г* смеси I и II (получение см. «Синтезы органич. препаратов», М., Изд-во ин. лит., 1949, сб. 1, 342) (выход 37%, т. кип. 106—108°/27 *мм*, $n^{25}D$ 1,4520) при стоянии 9 дней выпадает 30 *г* **I**, т. пл. 52—53° (все т-ры плавления исправлены), жидкий остаток (200 *г*) представляет II, т. кип. 115—116°/35 *мм*, $n^{25}D$ 1,4520. 100 *г* II за 1 час при —10° растворяют в 800 *мл* конц. H_2SO_4, через 2 часа разбавляют водой и с паром отгоняют 17% сырого III. Так же из I получают 50% сырого III, а из 100 *г* смеси I и II — 34 *г* семикарбазона (IV) III, т. пл. 173 (из водн. сп., 1 : 1). Из смеси 24 *г* IV и 100 *мл* 20%-ной H_2SO_4 отгоняют с паром 91% III, т. кип. 152—153°, $n^{25,3}D$ 1,4190. Гидрированием 14 *г* III в 23 *мл* абс. эфира с 0,7 *г* Cu-хромита (150°, 3 часа, 200 *ат*) получают 98% 3-этил-3-метилпентанола-2, т. кип. 87°/39 *мм*, $n^{25,3}D$ 1,4379, кислый фталат (нагревают 15 час. при 110° по 20 *г* карбинола и фталевого ангидрида), т. пл. 109—110° (из хлф.). Для сравнения р-ций Гриньяра получен *трет*-амилэтилкарбинол из 4,5 моля *трет*-амилмагнийхлорида и C_2H_5CHO, выход 37 *мл*, т. кип. 67°/19 *мм*, $n^{25,5}D$ 1,4320; кислый фталат, выход 36%, т. пл. 68,5—71° (из хлф.).

И. Котляревский

71534. Новый синтез ангидридов карбоновых кислот. Брайс-Смит (A new synthesis of carboxylic acid anhydrides. Bryce-Smith D.), Proc. Chem. Soc., 1957, Jan., 20 (англ.)

Взаимодействием RCOOAg (I) с CS_2 синтезированы ангидриды карбоновых к-т по схеме: $2\ I + CS_2 \to (RCO)_2O\ (II) + CO_2 + Ag_2S$. Na-соли не пригодны для этой р-ции. 2,9 *г* I [R = C_6H_5 (III)] нагревают с 8 *мл* безводн. CS_2 (100°, 8 час.), охлаждают сухим льдом, извлекают эфиром (~20°) II [R = C_6H_5 (IV)], выход 98%, т. пл. 42—43°. Получены II (приведены R, выход в %): *м*-$NO_2C_6H_4$, 98,5; *n*-BrC_6H_4, 100; CH_3, 45. Взаимодействие III с CX_4 (X — галоид) дает также IV.

Г. Крупина

71535. Синтез неполных ацилалей. Михантьев Б. И., Тр. Воронежск. ун-та, 1956, **40**, 115—117

Нагреванием к-т с простыми виниловыми эфирами или спиртов со сложными виниловыми эфирами получены бутоксиэтилиденкапронат (I), гексоксиэтилиденбутират (II) и 2-метилбутоксиэтилиденизобутират (III). При нагревании (8 час., 145—150°) смеси по 0,5 моля *н*-C_4H_9OH и винилкапроната (т. кип. 168—171°, $n^{20}D$ 1,4160, d_4^{20} 0,9054) получают 82,1% **I**, т. кип. 88—90°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4142, d_4^{20} 0,8947; 2,8% бутилкапроната, т. кип. 71—82°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4107, d_4^{20} 0,8627, и 3,4% капроновой к-ты. Смесь по 0,84 моля C_3H_7COOH винилгексилового эфира (т. кип. 141°, $n^{20}D$ 1,4166, d_4^{20} 0,7866) нагревают 2 часа при 100—110°, выход II 27%, т. кип. 78—80°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4195, d_{20}^{20} 0,8788, d_4^{20} 0,8772, побочно получено 16 *г* $C_6H_{13}OH$. Так же из *изо*-C_3H_7COOH и винилизоамилового эфира (т. кип. 112—113°, $n^{20}D$ 1,4090, d_4^{20} 0,7825) получено 43% **III**, т. кип. 94—95°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4063, d_{20}^{20} 0,8895, d_4^{20} 0,8879.

И. Котляревский

71536. Взаимодействие 3,3-диметилгексина-1 с низшими предельными одноосновными кислотами. Большухин А. И., Егоров А. Г., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 933—937

3,3-диметилгексин-1 (I) в присутствии HgO и эфирата BF_3 (II) присоединяет CH_3COOH (III), C_2H_5COOH (IV) и C_3H_7COOH (V) с образованием 2-ацетокси-3,3-диметилгексена-1 (VI), 2-пропионилокси-3,3-диметилгексена-1 (VII), 2-бутирокси-3,3-диметилгексена-1 (VIII) соответственно и во всех случаях и 3,3-диметилгексанона-2 (IX). I получен дегидрохлорированием 1,1-дихлор-3,3-диметилгексана (X). Диметилпропилхлорметан (XI) получен насыщением диметилпропилкарбинола HCl (газом), т. кип. 21—23°/10—11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4140. В смесь 2 молей винилхлорида и 95,8 *г* **XI** при —70° вносят за 30 мин. 8 *г* $AlCl_3$, через 2 часа в-во промывают разб. HCl (к-той) и бикарбонатом, получают **X** (здесь и далее для всех в-в указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_0^0, d_{20}^{20}, d_4^{20}): 44,7, 73,5—74/8, 1,4507, 1,0267, 1,0103, 1,0084. 46 *г* **X** дважды пропускают над 26 *г* расплавленного KOH, получают **I**, 94, 97—98,5, 1,4050, 0,7466, 0,7301, 0,7291, и 1-хлор-3,3-диметилгексен-1, 6,3 *г*, 44,5—45/9—8, 1,4397, 0,9103, 0,8939, 0,8925. Р-р 1,7 *г* HgO и 2,6 *г* $(CH_3CO)_2O$ в 26 *г* лед. **III** перемешивают с 2 *мл* **II** (т. кип. 124—126,5°) и 40 *г* **I** (3 часа при 20° и 30 мин., 50°), после промывки эфирной вытяжки содой получают **VI**, 26,8, 74—75/56, 1,4164, 0,8435, 0,8290, 0,8278, и **IX**, 10 *г*, 151—152, 1,4175, 0,8413, 0,8269, 0,8257; семикарбазон (СК), т. пл. 122—123° (из сп.). Так же, как **VI**, из 27,4 *г* **IV**, 2,2 *г* HgO, 2 *мл* **II** и 40 *г* **I** получают **VII**, 26,9, 72—73/52, 1,4130, 0,8620, 0,8468, 0,8456. При стоянии (15 час., 48° и 24 часа, 20°) **VII** или **VIII** с уксуснокислым семикарбазидом образуются 100% СК **IX**. Из 27,5 *г* **V**, как **VII**, получен **VIII**, 16,7, 29—30/5, 1,4154, 0,8469, 0,8324, 0,8311. По Гриньяру из диметилпропилбромметана и CH_3CHO получают 3,3-диметилгексанол-2, 14,7, 85—86,5/28, 1,4353, 0,8809, 0,8472, 0,8495. Из СК **IX** кипячением с 13%-ной H_2SO_4 выделяют **IX**.

И. Котляревский

71537. Получение гликолевых моноэфиров жирных кислот через промежуточные соединения бора. Хартман (Preparation of glycol monoesters of fatty acids with the use of boron intermediates. Hartman L.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1918—1919 (англ.)

Показано, что этерификация три-(2-оксиэтил)-ортобората, $B(OCH_2CH_2OH)_3$ (I), жирными к-тами с последующим гидролизом может служить удобным методом получения моноэфиров этиленгликоля (II — гликоль). Не удается получить подобным путем моноглицериды. 0,2 моля II и 0,066 моля H_3BO_3 нагревают при 80—90° в вакууме до прекращения выделения воды, получают I (затвердевает при стоянии), растворим после расплавления в $CHCl_3$, не растворим в эфире и углеводородах. Р-р 0,02 моля пальмитиновой к-ты и 0,2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 0,066 моля теплого I нагревают 1 час (100°) в вакууме, обрабатывают 50 *мл* воды, экстрагируют петр. эфиром монопальмитат **II**, выход 80%, т. пл. 52—53°. Аналогично получают 2-оксиэтиловые эфиры декановой, лауриновой, миристиновой и стеариновой к-т, т. пл. соответственно 16—17°, 32—32,5°, 42,5—43,5° и 60—61°. В случае к-т летучих с паром можно этерифицировать I с помощью хлорангидридов. Получение моноэфиров II можно проводить и в одну стадию, нагревая компоненты при 90—100° в вакууме (1 час), но в этом случае р-ция идет медленно.

А. Файнзильберг

71538. Бутиролактон и его производные. II. Некоторые реакции ацильных производных бутиролактона. Степанов Ф. Н., Смирнов О. К., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 1042—1044

Na-производное α-ацетобутиролактона (I) с CH_3J образует α-метил-α-ацетобутиролактон (II), с хлорангидридом 2-этилкапроновой к-ты (III) — α-ацетил-α-(2-этилкапроил)-бутиролактон (IV), с *n*-$NO_2C_6H_4$-COCl (V) — α-ацетил-α-(*n*-нитробензоил)-бутиролактон (VI). Алкоголиз **IV** приводит к исходному α-ацетобутиролактону (VII), алкоголиз **VI** — к α-(*n*-нитробензоил)-бутиролактону (**VIII**), а алкоголиз $COOCH_2CH_2C$-$(COCH_3)CO(CH_2)_3Br$ (IX), полученного взаимодействием I с $Br(CH_2)_3COCl$ (X),— к дибутолактону (XI). **I** (из 2,3 *г* Na, 60 *мл* C_6H_6, 12,8 *г* **VII** и 10 капель CH_3OH, 4 часа, 20°) кипятят 3 часа с 17 *г* CH_3J, разлагают водой, C_6H_6 извлекают 75% **II**, т. кип. 125—126°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4561, d_4^{20} 1,1464; семикарбазон, т. пл. 190° (из сп.). При кипячении 30 мин. **II** с 5%-ной HCl

ХИМ

(к-той) получают 98% 3-ацетилбутанола-1, т. кип. 98°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4405, d_4^{20} 0,9811. I (из 32 *г* **VII**) кипятят 1,5 часа с 40,5 *г* **III**, получают **IV**, т. кип. 155—156°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4737. 70 *г* **VII** ацилируют 93 *г* **V** по Шоттену — Бауману в водн. ацетоне (160 и 125 *мл*) с 20 *г* NaOH при 10—15° и pH 8—9, перемешивают 3 часа, осадок в 600 *мл* CH_3OH перемешивают 12 часов со 100 *мл* 15%-ного NH_3, затем 30 мин. с 1 *л* воды и 0,1 *л* 25%-ного NaOH, отфильтровывают 36 *г* *n*-нитробензамида и из фильтрата разб. HCl (к-той) выделяют 12% **VIII**, т. пл. 119—120° (из сп.). I (из 25,6 *г* **VII**, 4,6 *г* Na и 100 *мл* C_6H_6) и 36 *г* **X** нагревают 1 час до кипения, C_6H_6 извлекают **IX**, вытяжку сушат, C_6H_6 отгоняют, остаток кипятят 2 часа с 3 *г* Na и 50 *мл* CH_3OH, разбавляют водой, C_6H_6 извлекают **XI**, выход 16%, т. кип. 120—150°/0,5 *мм*, т. пл. 86—87° (из воды). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 78084. И. Котляревский

71539. О синтезе гамма-диметиламинопропилхлорида. Дыханов Н. Н., Короткина И. И., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 4, 26—28

Описан синтез γ-диметиламинопропилхлорида (I) по схеме: $ClCH_2CH{=}CH_2$ (II) → $ClCH_2CH_2CH_2Br$ (III) → → **I**. Р-ция **II** с HBr при 20—25° в присутствии 0,5—1 *г* перекиси бензоила идет только 8—12 час.; выход **III** 77—78%. 50 *г* **III** прибавляют по каплям к смеси 55 *г* 40%-ного водн. р-ра диметиламина и 32 *г* 40%-ного р-ра NaOH при 38—40°, перемешивают 30 мин., добавляют 33 *г* 40%-ного р-ра NaOH, перемешивают 4—5 час., растворяют выделившийся **III** в конц. HCl (к-те), выделяют р-ром NaOH и извлекают толуолом, выход 74—75%, т. кип. 134—135°. Вследствие быстрой полимеризации в отсутствие р-рителя **III** применяется в р-циях в толуольном р-ре. В. Руденко

71540. Тиоокиси алкиленов. Иоффе Д. В., Рачинский Ф. Ю., Успехи химии, 1957, **26**, № 6, 678—688

Обзор методов синтеза, физ. и хим. свойств, механизмов р-ций образования. Библ. 68 назв.

71541. Соединения с малыми циклами. XV. Метиленциклобутен и родственные соединения. Апплквист, Робертс (Small-ring compounds. XV. Methylenecyclobutene and related substances. Applequist Douglas E., Roberts John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4012—4022 (англ.)

Синтезированы метиленциклобутен (I), 4,4-диметил-3-метиленциклобутен (II), 1-фенил-3-метиленциклобутен (III) и окись 3-метилентриметилена (IV). Попытка получить I из 2-метилен-1,3-дихлорпропана и малонового эфира не удалась. I синтезирован по схеме: диэтиловый эфир 9,10-этано-9,10-дигидроантрацендикарбоновой-11,11 к-ты (**V**) → 9,10-этано-9,10-дигидро-11,11-*бис*-(оксиметил)-антрацен (**VI**) → *бис*-бензолсульфонат **VI** (**VII**) → 9,10-этано-9,10-дигидро-11,11-*бис*-(бромметил)-антрацен (**VIII**) → → 2,3,5,6-дибензспиро-(бицикло-[2,2,2]-октан-7,1′-циклобутан)-дикарбоновая-3′, 3′ к-та (**IX**) → 2,3,5,6-дибензспиро-(бицикло-[2,2,2]-октан-7,1′-циклобутан)-карбоновая-3′ к-та (**X**) → 3 метиленциклобутанкарбоновая к-та (**XI**) → → хлорангидрид **XI** (**XII**) → этиловый эфир N-(3-метиленциклобутил)-карбаминовой к-ты (**XIII**) → 3-метиленциклобутиламин (**XIV**) → йодистый 3-метиленциклобутилтриметиламмоний (**XV**) → **I**. **II** синтезирован по схеме: пиновая к-та (**XVI**) → дихлоргидрат 1-амино-2,2-диметил-3-(аминометил)-циклобутана (**XVII**) → 2,2, N, N, N′, N′-гексаметил-1-амино-3-(аминометил)-циклобутан (**XVIII**) → **II**. **III** получен конденсацией аллена (**XIX**) с $C_6H_5C{\equiv}CH$ (**XX**). **IV** синтезирована по схеме: **VII** → 3′-окса-2,3,5,6-дибензспиро-(бицикло-[2,2,2]-октан-7,1′-циклобутан) (**XXI**) → **IV**. Дебромированием **VIII** Zn-пылью в 85%-ном спирте (24 часа кипячения) получен 2,3,5,6,-дибензспиро-(бицикло-[2,2,2]-октан-7,1′-циклопропан) (**XXII**), выход 95%, т. пл. 114,6—115,1° (из сп.). Попытка получить из **XXII** метиленциклопропан не удалась, так как **XXII**, будучи весьма термостойким, не расщепляется даже при 450°. Строение **I—III** подтверждено спектральными данными, а строение **I**, кроме того, гидрированием над Pt в метилциклобутан; строение **IV** подтверждено образованием при 180—210° аддукта с антраценом, идентичного с **XXI**. **I** при 0° в CCl_4 взаимодействует с 1 молем Br_2; при фракционировании образующейся реакционной смеси выделены 2 изомерных дибромпроизводных с т. кип. 49°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5487—1,5489 (**XXIII**), и с т. кип. 74°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5688—1,5697 (**XXIV**). При стоянии (4 дня) или в присутствии $ZnBr_2$ (100°, несколько минут) из **XXIII** и **XXIV** образуется равновесная смесь, содержащая 49% **XXIII** и 51% **XXIV**. Установлено, что при бромировании **I** образуется только **XXIV**, который при дальнейшем фракционировании частично изомеризуется в **XXIII**. На основании различия в скорости взаимодействия с NaJ в ацетоне (**XXIII** реагирует весьма медленно, а **XXIV** быстро) и спектральных данных **XXIII** приписано строение 1-метилен-2,3-дибромциклобутана, а **XXIV** — 1-бромметил-3-бромциклобутена-1. Бромирование **II** в CCl_4 при 0° приводит к не разделяемой фракционированием смеси дибромидов, содержащей, судя по ИК-спектру, 1,1-диметил-2-бромметил-4-бромциклобутен-2, 1,1-диметил-2-бром-2-бромметилциклобутен-3 и 1,1-диметил-2-метилен-3,4-дибромциклобутан, образующийся, по-видимому, так же, как и **XXIII**, во время фракционирования. Анионная полимеризация (АП) **I — III** под действием $NaNH_2$ и KNH_2 в жидком NH_3 или $NaNH_2$ в C_6H_6 приводит к полимерам с небольшим мол. вес., ИК-спектр которых указывает на наличие экзоциклич. метиленовой группы (ЭМГ) в 4-членном цикле. Радикальная полимеризация **I** и **III**, легко протекающая при стоянии этих соединений на воздухе, приводит к полимерам с бо́льшим мол. вес., содержащим, судя по ИК-спектру, меньше, чем в первом случае, ЭМГ. **II** менее склонен к радикальной полимеризации. Катионная полимеризация (КП) **I** под влиянием BF_3 протекает очень быстро и приводит к полимеру с наибольшим мол. вес., не содержащим ЭМГ. АП протекает через промежуточное образование аниона типа (**XXV**), а КП и бромирование — через промежуточный катион типа (**XXVI**) с 1,3-π-связью. Возможность существования **XXVI** подтверждается расчетами, произведенными по методу ЛКАО.

V R = $COOC_2H_5$, **VI** R = CH_2OH, **VII** R = $CH_2OSO_2C_6H_5$, **VIII** R = CH_2Br, **IX** X = $C(COOH)_2$, **X** X = CHCOOH, **XXI** X = O

Через 181 *г* $CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl$ пропускают при охлаждении Cl_2 (2,5 часа), фракционированной перегонкой получают $CH_2{=}C(CH_2Cl)_2$, выход 19,4%, т. кип. 59,6—60,8°/50 *мм*, $n^{26}D$ 1,4735. 1,33 моля $CH_2{=}C(COOC_2H_5)_2$ и 1,05 моля антрацена нагревают (9 час., 205—224°), выход **V** 85%, т. пл. 110—124°. Восстановление **V** $LiAlH_4$ приводит к **VI**, выход 88%, т. пл. 171,0—172,2° (из бзл.). К 0,523 моля **VI** в 600 *мл* безводн. C_5H_5N добавляют по каплям 1,27 моля $C_6H_5SO_2Cl$, перемешивают ~ 12 час. (~ 20°) и выливают в смесь CH_3OH, воды и конц. HCl, выход **VII** 96%, т. пл. 144,5—145,9° (последовательно из CH_3OH, сп., сп.-ацетона). 0,03 моля **VII**, 0,3 моля NaBr, 0,003 моля Na_2CO_3 и 60 *мл* диэтиленгликоля нагревают 18 час. при 150°, выход **VIII** 81%, т. пл. 150,0—150,8° (из сп.). 50 *мл* *трет*-$C_5H_{11}OH$, 0,0336 *г-атома*

К кипятят 5,5 часа, добавляют 0,0336 моля малонового эфира, затем 0,0112 моля VIII, кипятят 171 час, добавляют 30 *мл* воды, отфильтровывают VIII, органич. слой после отгонки низкокипящей части кипятят 2 дня с 10 *мл* 6 н. HCl, выход **IX** 1,5%, т. пл. 188,7—189,8° (разл.; из бзл.). Из **IX** возгонкой (155°/0,2 *мм*, ~12 час.) получен X, выход 70%, т. пл. 151,8—168° (из циклогексана). 0,0054 моля X нагревают 35 мин. при 350°, выход **XI** 87%, т. кип. 102—103°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4664. 0,0461 моля $SOCl_2$ и 0,0399 моля **XI** в 20 *мл* $CHCl_3$ кипятят ~12 час., выход **XII** 90%, т. кип. 71—90°/82 *мм*; анилид, т. пл. 146,7—147,8° (из водн. сп.). К 0,2 моля **XII** в 100 *мл* ацетона добавляют 0,243 моля NaN_3 в 45 *мл* воды, выливают в воду, извлекают C_6H_6 и органич. слой кипятят 30 мин. с безводн. спиртом, выход **XIII** колич., т. пл. 58,0—59,0° (из циклогексана). 0,322 моля **XIII** и 2,57 моля KOH в 400 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа, разбавляют водой, извлекают CH_3Cl, к органич. слою добавляют 3 моля 3 н. HCl, кислотный слой обрабатывают 140 *г* NaOH в 300 *мл* воды и извлекают эфиром, выход **XIV** 37%, т. кип. 107—108°, $n^{24}D$ 1,4662; N-бензоильное производное, т. пл. 145,5—146,4° (из водн. сп.). 0,163 *г* **XIV** в 30 *мл* CH_3OH перемешивают с 0,68 моля CH_3J в 100 *мл* CH_3OH, добавляют по каплям 0,485 моля KOH в 130 *мл* CH_3OH, кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток извлекают $CHCl_3$ (3 дня), выход **XV** 89%, т. пл. 207,6—208,1° (из сп.). 0,143 моля **XV** встряхивают с свежеприготовленной AgOH (из 0,312 моля $AgNO_3$ и 0,37 моля KOH), получают **I**, выход 68%, т. кип. 35,0—35,2°, $n^{25}D$ 1,4482. 0,183 моля **XVI** в 7 *мл* H_2SO_4 и 0,04 моля 1,47 *M* р-ра HN_3 в CH_3Cl перемешивают 7 час. при ~45°, добавляют 6 *мл* (0,0088 моля) р-ра HN_3, нагревают еще 3 часа, извлекают эфиром, вытяжку подкисляют 50 *мл* 2,4 н. HCl, выпаривают досуха в вакууме, выход **XVII** 82%, разлагается при 250—300°; N-бензоильное производное, т. пл. 147,4—154,7° (из этилацетата-циклогексана). 0,0742 моля неочищ. **XVII**, 107 *мл* 36%-ного CH_2O и 53,8 *г* 90%-ной HCOOH кипятят 4 часа упаривают, обрабатывают 40%-ным NaOH, получают **XVIII**, выход 74%, т. кип. 114—117°/51 *мм*, $n^{25}D$ 1,4482; пикрат разлагается при 218°; *бис*-йодметилат (**XXVII**), выход 70%, т. пл. 272° (разл.; из абс. сп.). **XXVII** получает также исчерпывающим метилированием **XVII**, выход 6%. Из 0,0368 моля **XVIII**, 0,259 моля CH_3J, 0,164 моля $AgNO_3$ и 0,193 моля KOH получен **II**, выход 52%, т. кип. 65—65,7°, $n^{25}D$ 1,4284. К 45,6 *г* Zn-пыли в 70 *мл* 80%-ного спирта при кипячении и перемешивании добавляют 0,3 моля $ClCH_2CHCl=CH_2$ и кипятят еще 45 мин., выход **XIX** 96%. 0,106 моля **XX**, 0,125 моля **XIX** и 50 *мг* 1,4-нафтохинона нагревают в запаянной трубке (150°, 24 часа), выход **III** 0,07 *г*, т. кип. 78—79°/4,5 *мм*, т. пл. 10—12°, $n^{25}D$ 1,5987. 0,183 моля **VII** и 1,1 моля C_2H_5ONa в 500 *мл* C_2H_5OH кипятят 26 час., выливают в 1,5 *л* воды, нейтрализуют CH_3COOH, выход **XXI** 77%, т. пл. 130,2—132,6° (из сп.). 20 *г* **XXI** нагревают 105 мин. при 340—355° в атмосфере N_2, выход **IV** 76%, т. кип. 70°/745 *мм*, $n^{25}D$ 1,4306. Сжигание **XXI** в одном случае привело к взрыву. Приведены кривые ИК-спектров **I**—**IV**, **XXIII**, **XXIV**, метиленциклобутана и полимеров **I**, ИК-спектры **X**, **XI**, **XIV**, **XVIII**, УФ-спектры **I**—**III**, **XXIII** и **XXIV**. Сообщение XIV см. РЖХим, 1957, 22789. Л. Влэдуц

71542. Исследования в ряду циклобутана. Часть II. Киппинг, Рен (Experiments in the cyclobutane series. Part II. Kipping F. B., Wren J. J.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1733—1740 (англ.)

Предприняты попытки синтеза тетрагидроанемонина, исходя из циклобутен-1-дикарбоновой-1,2 к-ты (**I**), которая получалась из ангидрида *цис*-циклобутандикарбоновой-1,2 к-ты (*цис*-**II** — к-та). Ангидрид *цис*-**II** при взаимодействии с Br_2 в абс. CH_3OH дает смесь дибромангидридов (ДБА) *цис*- и *транс*-1,2-дибромциклобутандикарбоновой-1,2 к-ты (*цис*-**III** и *транс*-**III** — к-ты). При нагревании смеси ДБА *цис*-**III** и *транс*-**III** в абс. CH_3OH получают диметиловый эфир (ДМЭ) *транс*-**III**, выход 44%, т. пл. 87—87,5° (из петр. эф.), и ДМЭ *цис*-**III**, выход 15%, т. пл. 41—42° (из эф. при —40°). Из смеси ДБА *цис*-**III** и *транс*-**III** после обработки водн. ацетоном и перегонки выделены ангидрид *цис*-**III** (т. пл. 103—104° (из бзл.); свободная к-та, т. пл. 204—205° (из воды)) и *транс*-**III**, т. пл. 247,5—248° (из ксилола). ДМЭ *цис*-**III** не реагирует с KJ, а ДМЭ *транс*-**III** с KJ в спирте превращается в ДМЭ **I** (т. пл. 45—46° (из петр. эф.)), который при омылении дает **I**, выход 75%, т. пл. 178—178,5° (из воды или диоксана). ДМЭ **I** при взаимодействии с Br_2 в CCl_4 дает ДМЭ *транс*-**III**. Гидрирование **I** над Pt (из PtO_2) в CH_3COOH приводит к *цис*-**II**, т. пл. 138—140° (из эф.-бзл.). ДМЭ *цис*-**III** не реагирует с Zn-пылью в кипящем C_6H_6 и ксилоле, а в лед. CH_3COOH, в C_3H_7OH и в абс. CH_3OH идет дебромирование с одновременным восстановлением и образуется ДМЭ *транс*-**II**, который при нагревании с конц. HCl (7 час. при 210°) дает *транс*-**II**, выход 25%, т. пл. 130—131°. При восстановлении ДМЭ *цис*-**III** Zn-пылью в спирте получают ДМЭ **I** (т. пл. ~30° (из эф.-петр. эф., при —40°), ДМЭ *транс*-**III** не реагирует с Zn-пылью в спирте, а в CH_3COOH или абс. CH_3OH превращается в ДМЭ *транс*-**II**. Попытка *транс*-гидроксилирования **I** H_2O_2 в присутствии WO_3 (5 час., 85—90°) привела к янтарной к-те. Взаимодействием **I** с $SOCl_2$ получен дихлорангидрид **I** (выход 70%, т. кип. 65°/1 *мм*), который с CH_2N_2 по Арндту — Эйстерту (—40°, абс. эф). дает лишь ничтожные кол-ва желаемого 1,2-бисдиазоацетилциклобутена: главным продуктом р-ции является 3,4-бисдиазоацетил-3,4-циклобутано-Δ^1-пиразолин (**IV**), т. пл. 137—138° (разл.; из петр. эф.). ДМЭ **I**, в отличие от **I**, не образует аддуктов с антраценом, однако с пентаценом (**V**) (8 час., 95°) дает аддукт (**VI**), т. пл. 278—278,5° (из $C_2H_5COOCH_3$). **V** получен с выходом 25% при дегидрировании 6,13-дигидропентацена (**VII**) с фенантрен-9,10-хиноном в кипящем $C_6H_5NO_2$. **VII** образуется при пиролизе (15 мин., 450—460°) 4,6-дибензоилксилола, выход 44%, т. пл. 278—279° (из ксилола и хлф.), в одном опыте выход **VII** достиг 62%. Бутадиен-1,3-дикарбоновая-2,3 к-та дает с **V** аддукт (**VIII**), выход 53%, т. пл. 233,5—234,5° (разл.; из $C_2H_5COOCH_3$). Приведены ИК-спектры **I**, *цис*-**III**, *транс*-**III**, **IV**, **VI**, **VIII**, ДМЭ *цис*- и *транс*-**III** и 1,4-бисдиазоацетилбутана, УФ-спектры **I**, **VI**—**VIII**, ДМЭ **I**, дегидроноркариофилленовой к-ты и 2,3-диметилнафталина. Часть I см. J. Chem. Soc., 1951, 779. Н. Кологривова

71543. (—)-Ментоксиуксусные эфиры *цис*- и *транс*-форм *мезо*-3,4-дифенилциклопентанола. Хорват, Ноллер ((—)-menthoxyacetic esters of the *cis* and *trans* forms of *meso*-3,4-diphenylcyclopentanol. Horvat R. J., Noller C. R.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 3, 353 (англ.)

Синтезированы (—)-ментоксиуксусные эфиры *цис*- и *транс*-форм *мезо*-3,4-дифенилциклопентанола (**Iа** и **Iб**). **Iа** получен из *цис*-формы *мезо*-3,4-дифенилциклопентанола (**II**) и (—)-ментоксиацетилхлорида в C_5H_5N, т. пл. 66,5—67° (из сп. и *н*-пентана после хроматографирования), $[\alpha]^{25}D$ —49,3° ± 0,2 (метилэтилкетон; *c* 0,035). **Iб** получен взаимодействием *n*-толуолсульфоната **II** с Na-солью (—)-ментоксиуксусной к-ты, т. пл. 76,5—77°, $[\alpha]^{25}D$ —55,1 ± 0,2 (*c* 0,035; метилэтилкетон). Л. Хейфиц

71544. Реакция присоединения насыщенных кетонов к α-этиленовым альдегидам по Михаэлю. Колонж, Дрё, Тьер (Réaction d'addition de Michael entre aldéhydes α-éthyléniques et cétones saturées. Colonge Jean, Dreux Jacques, Thiers Michel), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 1, 89—90 (франц.)

ХИМ

Взаимодействием 0,5 моля соответствующего α-этиленового альдегида с 2 молями соответствующего насыщ. кетона в присутствии 5—10 *мл* 3,5 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH при 0° получены следующие δ-кетоальдегиды (перечисляются название, выход в % и т. кип. в °С/*мм*): 3,4-диметилгексанон-5-аль (I), 60, 94—98/15 (дисемикарбазон, т. пл. 280°); 4-этилгексанон-5-аль (II), 12, 90—95/17 (ди-2,4-динитрофенилгидразон (ди-ДФГ), т. пл. 203°); 4,4-диметилгексанон-5-аль (III), 10,89—94/24 (ди-ДФГ, т. пл. 214°); 3-метил-4-этилгексанон-5-аль (IV), 25, 104—106/14 (ди-ДФГ, т. пл. 172°); 3,4,4-триметилгексанон-5-аль (V), 18, 105—115/27 (ди-ДФГ, т. пл. 186°); 3-(циклопентанон-2′-ил)-пропаналь (VI), 10, 129/20 (моносемикарбазон (МСК), т. пл. 232°); 3-(циклопентанон-2′-ил)-бутаналь (VII), 13, 130—135/17 (МСК, т. пл. 252°); 3-(циклогексанон-2′-ил)-пропаналь (VIII), 20, 141/22; 3-(циклогексанон-2′-ил)-бутаналь (IX), 21, 108—111/4 (МСК, т. пл. 207°). Гидрирование **I—VII** приводит к соответствующим δ-гликолям (так, из **VII** получен 3-(циклопентанол-2′-ил)-бутанол-1, т. кип. 145—146°/18 *мм*; динитробензоат (ДНБ), т. пл. 133°), а гидрирование **VIII** и **IX** сопровождается циклизацией и приводит к бициклич. вторично-третичным α-гликолям (так, из **VIII** получен 1,8-диокси-4, 5, 6, 7, 8, 9-гексагидроиндан в виде двух изомеров с т. кип. 130°/15 *мм*, т. пл. 95° (ДНБ, т. пл. 64°) и с т. кип. 160°/15 *мм* (ДНБ, т. пл. 88°). **VIII** и **IX** при нагревании с CH_3COOH и CH_3COONH_4 превращаются соответственно в 5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолин (т. кип. 100°/13 *мм*; пикрат, т. пл. 156°) и 4-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолин, т. кип. 125°/15 *мм*; пикрат, т. пл. 177°. Е. Смольянинова

71545. Получение и конфигурация некоторых 3,4-дизамещенных циклогексанкарбоновых кислот. Греве, Хейнке, Зоммер (Darstellung und Konfiguration einiger 3,4-disubstituierter Cyclohexancarbonsäuren. Grewe Rudolf, Heinke Arno, Sommer Christian), Chem. Ber., 1956, 89, № 8, 1978—1988 (нем.)

Окислением Δ^3-тетрагидробензойной к-ты (I) $KMnO_4$ или H_2O_2 в присутствии OsO_4 получают циклогександиол-3,4-карбоновую-I к-ту (II), в которой ОН-группы находятся в *цис*-положении друг к другу и в *транс* к СООН-группе. Окисление I надмуравьиной к-той (III) приводит главным образом к *транс-транс*-изомеру **II** (**IV**) наряду с *транс-цис*-циклогександиол-3,4-карбоновой к-той (**V**). При нагревании **IV** дает окси-δ-лактон (**VI**), а **V** переходит в окси-γ-лактон (**VII**). **VII** омыляется быстрее, чем **VI**, а оба они омыляются легче, чем соответствующие δ- и γ-лактоны без ОН-группы. Нагреванием *транс-транс*-3,4-дибромциклогексанкарбоновой-I к-ты (**VIII**) с р-ром $NaHCO_3$ получают *цис-цис*-4-бромциклогексанол-3-карбоновую-1 к-ту (**IX**) (обращение у C_3), дающую при нагревании бром-γ-лактон (**X**). Гидрированием **X** получают лактон *цис*-3-оксициклогексанкарбоновой к-ты (**XI**); нагреванием с р-ром NaOH **X** переводят в циклогексанон-3-карбоновую-1 к-ту (**XII**). Бромирование р-ра **I** в $NaHCO_3$ приводит к 4-*транс*-изомеру **X** (**XIII**) и кислым продуктам. При гидролизе **XIII** дает *транс-цис*-4-бромциклогексанол-3-карбоновую-1 к-ту (**XIV**), а при метанолизе — метиловый эфир **XIV** (**XV**). Обработкой **XIII** NaOH приготовляют **IV**, что говорит об образовании промежуточной 3,4-окиси. Из кислой фракции, полученной при бромировании **I** в щел. условиях, выделяют две изомерные оксибромциклогексанкарбоновые к-ты (**XVI**) и (**XVII**), т. пл. 122° и 136°, отличные от **IX** и **XIV**. Вероятно, у **XVI** и **XVII** ОН- и СООН-группы находятся в *транс*-положении. Йодирование **I** в щел. среде приводит к лактону *транс-цис*-4-йодциклогексанол-3-карбоновой-1 к-ты (**XVIII**). При гидрировании над скелетным Ni в отсутствие органич. оснований **XVIII** переходит в *цис, цис*-изомер **XVIII** (**XIX**). В присутствии $(C_2H_5)_2NH$ **XVIII** восстанавливается до **XI**. Окислением 1,09 *г* **I** щел. $KMnO_4$ (10 мин., охлаждение) синтезируют **II**, выход 29%, т. пл. 187°. 4,7 *г* **I** прибавляют при охлаждении к 18 *мл* р-ра 7%-ной H_2O_2 в *трет*-C_4H_9OH, затем добавляют 1 *мл* 0,5%-ного р-ра OsO_4 в *трет*-C_4H_9OH. Через 3 дня (20°) выделяют **II**, выход 25%. Диацетат **II**, т. пл. 84° (из хлф.-петр. эф.). Окислением 50,5 *г* **I** 85%-ной **III** (24 часа, 20°) получают **IV**, выход 51%, т. пл. 135° (из этилацетата-CH_3OH), и маслообразный остаток. Метиловый эфир **IV** (**XX**), т. пл. 88° (из этилацетата-лигр.); диацетат **IV** (**XXI**), выход 66%, т. пл. 110° (из этилацетата-петр. эф.); метиловый эфир **XXI**, т. кип. 130—135°/0,06 *мм*, т. пл. 61° (из воды). 12,5 *г* **IV** нагревают (185°, 20 час.), а затем перегоняют, получают **VI**, выход 92%, т. кип. 160—180°/0,06 *мм*, т. пл. 69° (из этилацетата-петр. эф.); тозилат **VI**, выход 62%, т. пл. 108° (из этилацетата-петр. эф.). Восстановление **XX** $LiAlH_4$ в абс. эфире приводит к 3,4-диоксициклогексилкарбинолу, выход 84%, т. кип. 160—170°/0,06 *мм*; первичный тозилат, т. пл. 116—117° (из этилацетата). Остаток после выделения **IV** нагревают в вакууме и перегоняют; получают **VII**, выход 7%, т. кип. 130°/0,06 *мм*, т. пл. 172° (из этилацетата-петр. эф.); тозилат **VII**, т. пл. 103°. 1,14 *г* **VII** обрабатывают (12 час, 20°) 15 *мл* 20%-ного р-ра NaOH. После очистки на катионите выделяют 1,26 *г* **V**, т. пл. 107—108° (из этилацетата). 50 *г* **VIII** (Perkin W. H., Jr, J. Chem. Soc., 1904, 85, 431; Perkin W. H., Jr, Tattersall G., J. Chem. Soc., 1907, 91, 490) обрабатывают (2 часа, 50°) 1 *л* 5%-ного р-ра Na_2CO_3. Эфиром извлекают **X**, выход 5,6%, т. пл. 101°. Щел. р-р подкисляют и упаривают. Выпадает **IX**, выход 77%, т. пл. 153° (из 50%-ного сп.); ацетат **IX**, т. пл. 102° (из сп.). Нагревание **IX** с последующей перегонкой приводит к **X**, выход 63%, т. кип. 140—160°/0,03 *мм*. Гидрированием **X** в абс. эфире над скелетным Ni в присутствии $(C_2H_5)_2NH$ синтезируют **XI**, выход 57%, т. пл. 120° (из гексана при —40°). Кипячение (2 часа) **X** с 0,5 н. р-ром NaOH приводит к **XII**, выход 90%, т. пл. 73° (из этилацетата-петр. эф.). К водн. р-ру 25,2 *г* **I** и 10,8 *г* Na_2CO_3 прибавляют 32 *г* Br_2, выпадает **XIII**, выход 57%, т. пл. 106° (из петр. эф.). 1 *г* **XIII** нагревают (100°, 2 часа) с 40 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 и оставляют на 12 час. при 0°, выпадает **XIV**, выход 88%, т. пл. 166° (из этилацетата); ацетат **XIV**, выход 71%, т. пл. 175° (сублимация в вакууме). Метанолиз **XIII** в присутствии HCl (к-ты) приводит к **XV**, выход 77%, т. пл. 96° (из этилацетата-лигр.); ацетат **XV**, выход 60%, т. пл. 56° (из этилацетата-лигр.). Р-р 18,9 *г* **I** в 900 *мл* 0,5 н. $NaHCO_3$ обрабатывают (24 часа, 20°) в темноте р-ром 38,1 *г* J_2 и 149,4 *г* KJ в 450 *мл* воды. Выделяют **XVIII**, выход 76%, т. пл. 134° (разл.; из сп.-петр. эф., 1 : 3). Р-р 13,23 *г* **XVIII** в 320 *мл* абс. C_6H_6 встряхивают (15 час.) с 22 *г* свежеприготовленного скелетного Ni, получают **XIX**, выход 32%, т. пл. 109° (разл.; из петр. эф.). Г. Сегаль

71546. Новая перегруппировка *dl-транс*-2-йод-N,N-диметилциклогексиламина при нагревании. Образование циклопентилметаналя и циклогексанона. Тагути, Это (Thermal behavior of *dl-trans*-2-iodo-N,N-dimethylcyclohexylamine involving a new rearrangement. The formation of cyclopentylmethanal and cyclohexanone. Taguchi Tanezo, Eto Morifusa), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 1, 88 (англ.)

Установлено, что *dl-транс*-2-йод-N,N-диметилциклогексиламин (I) (т. кип. 91°/5 *мм*, т. пл. 24—25°; пикрат, т. пл. 154°; хлоргидрат, т. пл. 123—124°), полученный взаимодействием метилциклогексен-1-иламина с CH_3J, перегруппировывается при 140° с образованием $(CH_3)_2NH \cdot HJ$ (II) и циклопентилметаналя (III), выход 24%. Хлоргидрат **I** (**IV**) в тех же условиях дает

II и циклогексанон (V), выход 27%. Авторы приписывают промежуточным продуктам превращения I в III и IV в V строение $\overline{CH_2(CH_2)_3CH}CH{=}N^+(CH_3)_2\ J^-$ и $\overline{CH_2(CH_2)_4C}{=}N^+(CH_3)_2\ J^-$ соответственно. С. Кустова

71547. Некоторые эфиры-*о*-диметиламиноциклогексанола. Дубравкова, Ежо, Шефчович, Вотицкий (Niektoré estery *o*-dimetylaminocyklohexanolu. Dúbravková L., Ježo I., Šefčovič P., Votický Z.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 3, 150—152 (словацк.; рез. русск., нем.)

Взаимодействием *о*-диметиламиноциклогексанола (I) с хлорангидридами к-т в C_6H_6 синтезированы эфиры общей ф-лы 1,2-$(CH_3)_2NC_6H_{10}OCOR$ (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. хлорплатината в °C (1 моль эфира на $^1/_2$ моля H_2PtCl_6): CH_3, 69, 95—97/14, 113—115; C_2H_5, 74, 112—114/15, 136—138; $(CH_3)_2CH$, 75, 127—129/12, 127—129; *м*-$CH_3OC_6H_4$, 50, —, 110—112; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 58, —, 123—125, 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2$, 56, —, 132—134. I получен гидрированием *о*-диметиламинофенола над скелетным Ni в спирте при 100 *ат* и 150°, выход I 75%, т. кип. 88—90°/15 *мм*.

Л. Хейфиц

71548. Производные 5-карбоксициклогексен-2-она-I. Жюлиа, Бонне (Dérivés de la carboxy-5 cyclohexène-2 one-1. Julia Sylvestre, Bonnet Yannik), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2079—2082 (франц.)

Конденсация этилового эфира β-бензоилакриловой к-ты с ацетоуксусным эфиром (I) в р-ре *трет*-C_4H_9OH в присутствии тритона В приводит к 2,3-карбэтокси-5-окси-5-фенилциклогексанону (выход 36%, т. пл. 114°) и маслообразному продукту, выход 59%, который при обработке водн. р-ром NaOH дает 3-фенил-5-карбоксициклогексен-2-он-I (II), т. пл. 140°. II с 85%-ным выходом образуется также при конденсации 1 моля β-бензоилакриловой к-ты с 1 молем I в присутствии 2 молей водн. р-ра NaOH (10 час. при ~ 20°). Аналогично получены следующие 3-замещ. 5-карбоксициклогексен-2-оны (III—VI) (перечисляются заместитель в положении 3, выход в %, т. пл. в °C): *n*-бромфенил, 90, 155; *n*-метоксифенил, 84, 180; 3,4-дихлорфенил, 86, 140; β-тетралил, 81, 154. При конденсации ацетилакриловой к-ты с I в присутствии водн. р-ра NaOH при ~ 20° образуется 3-метил-5-карбоксициклогексен-2-он-I (VII); семикарбазон (СК), т. пл. 215°; метиловый эфир VII (VIII), т. кип. 102°/0,7 *мм*, $n^{21}D$ 1,4918; СК VIII, т. пл. 187°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) VIII, т. пл. 128°. Конденсация β-арилакриловых к-т с N-диэтиламидом ацетоуксусной к-ты в присутствии водн. р-ра NaOH приводит к диэтиламидам соответствующих 3-замещ. 5-карбоксициклогексен-2-он-1-карбоновых-6 к-т (IX—XI) (перечисляется заместитель в положении 3, выход в %, т. пл. в °C): фенил, 73, 138; *n*-бромфенил, 85, 171; 3,4-дихлорфенил, 80, 182. Строение II подтверждено следующими превращениями. Восстановление II KBH_4 приводит к 3-фенил-5-карбоксициклогексен-2-олу-1 (XII), т. пл. 108°, который при этерификации дает этиловый эфир кетокислоты $C_{15}H_{16}O_3$ (XIII) (т. кип. 173°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5730; СК, т. пл. 164°; ДНФГ, т. пл. 195°), превращающийся после восстановления KBH_4, дегидрирования над Pd/C при 250° и омыления в известную *м*-фенилбензойную к-ту (XIV), т. пл. 166°. XIII при дегидрировании над Pd/C при 250° дает этиловый эфир 3-окси-5-фенилбензойной к-ты (XV), т. пл. 107°, образующий при омылении свободную к-ту (XVI), т. пл. 226°. Расщепление II щел. р-ром H_2O_2 приводит к 4-бензоил-3-карбоксибутановой к-те (XVII), т. пл. 160°, которая образуется при взаимодействии малонового эфира с β-бензоилакриловой к-той в присутствии C_2H_5ONa с последующим омылением и декарбоксилированием продукта конденсации, а также при конденсации ацетофенона с диметиловым эфиром малеиновой к-ты в присутствии CH_3ONa и последующем омылении. Приведены УФ-спектры II—XVII. Е. Смольянинова

71549. Пентахлорфенол. Сообщение 2. Хлорирование полизамещенных одноатомных фенолов. 1. Получение 1,2,4,4,5,6-гексахлорциклогексадиена-1,5-она-3. Денивелль, Фор (Sur la chloruration de monophénols polysubstitués. I. Pentachlorophénol (2-e mémoire): préparation de l'hexachloro-1,2,4,4,5,6 cyclohexadiène-1,5 one-3. Denivelle Léon, Fort Roland), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 724—728 (франц.)

1,2,4,4,5,6-гексахлорциклогексадиен-1,5-он-3 (I) получен следующими способами: а) действием Cl_2 в р-ре CCl_4 при т-ре ≤ 40° на пентахлорфенол (II) в присутствии в-в, связывающих HCl (C_5H_5N, ацетаты или бикарбонаты щел. металлов); б) добавлением Na-соли II (получена из II и Na или CH_3ONa) или Pb-соли II [из Na-соли II и $Pb(NO_3)_2$] при т-ре < 10° к р-ру Cl_2 в CCl_4 и аналогично при —10° к р-ру Cl_2 в CH_3OH (соль II добавляют медленно во избежание образования в-ва $(C_6Cl_5O)_2$, т. пл. 177°); в) действием *трет*-C_4H_9OCl или C_2H_5OCl в р-ре CCl_4 на II; г) из II и N-дихлорамида бензолсульфокислоты в р-ре CCl_4 или без р-рителя. I (т. кип. 110—112/0,1 *мм*, т. пл. 51° (из петр. эф.)) образуется наряду с некоторым кол-вом (обычно ~ 10%) 1,2,4,5,5,6-гексахлорциклогексадиена-1,4-она-3 (III), т. пл. 106—107°. I является сильным окислителем, похожим по свойствам на эфиры хлорноватистой к-ты, и содержит ~ 23% активного хлора (определен йодометрически). Строение I и его содержание в смеси с III установлено на основании данных УФ-, ИК-спектров и спектров комб. расс. I при нагревании (150°, 1 час) превращается на 90% в III, при облучении УФ-светом также дает III наряду с в-вом с т. пл. ~ 205° (IV), соответствующим по анализу димеру I или III. Приведены кривая ИК-спектра I, УФ-спектр I и IV и спектр комб. расс. I. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 52321. В. Дашунин

71550. Исследование производных бицикло-[0,1,4]-гептана. Муссерон, Жакье, Фрессе (Recherches dans la série du bicyclo-(0,1,4)-heptane. Mousseron Max, Jacquier Robert, Fraisse Renée), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 23, 1880—1882 (франц.)

Действием $CHN_2COOC_2H_5$ на циклогексен получен этиловый эфир бицикло-[0,1,4]-гептанкарбоновой-7 к-ты (I), т. кип. 110°/18 *мм* (анилид, т. пл. 212—213°), омылением которого получена свободная к-та (II), т. пл. 97—98°; *n*-бромфенациловый эфир (БФЭ), т. пл. 115—116°. Действием $SOCl_2$ на I получен хлорангидрид I (III), т. кип. 112°/25 *мм*, превращающийся при действии аммиака в амид I (IV), т. пл. 225—226°. II при обработке CH_3Li переходит в 7-ацетилбицикло-[0,1,4]-гептан (V), т. кип. 98°/20 *мм*; динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 164—165°, который также может быть получен с выходом 70% при действии CH_3MgBr на диметиламид II (VI), т. кип. 148°/18 *мм*. Окислением V с помощью CF_3COOOH получен ацетат *транс*-бицикло-(0,1,4)-гептанола-7, выход 60%, т. кип. 95°/20 *мм*, переходящий при восстановлении $LiAlH_4$ в *транс*-бицикло-[0,1,4]-гептанол-7 (*транс*-VII), т. пл. 55—56° (фенилуретан (ФУ), т. пл. 94—95°; *n*-нитробензоат (НБ), т. пл. 108°), который с 2,4-динитрофенилгидразином дает ДНФГ гексагидробензальдегида, т. пл. 170°. III при действии $(C_6H_5)_2Cd$ переходит в 7-бензоилбицикло-[0,1,4]-гептан (VIII), т. кип. 138°/0,1 *мм*, дающий два ДНФГ, с т. пл. 195—196° и 161—162°. VIII может быть получен также из C_6H_5MgBr и VI. Превращение III по Арндту — Эйстерту приводит к бицикло-[0,1,4]-гептил-7-уксусной

XUM

к-те, т. пл. 95—96°; анилид, т. пл. 205—206°; БФЭ, т. пл. 90—91°. Восстановление I Na в спирте приводит к 7-метилолбицикло-[0,1,4]-гептану (IX), т. кип. 105°/18 *мм* (ФУ, т. пл. 87—88°), образующемуся также при действии $LiAlH_4$ на II. Окисление IX по Оппенауэру или *трет*-бутиловым эфиром хлорноватистой к-ты (БГ) приводит к 7-формилбицикло-[0,1,4]-гептану (X), т. кип. 98°/20 *мм*; ДНФГ, т. пл. 200—201°. X может быть получен также восстановлением пиперидинамида II, т. пл. 96—97°, с помощью $LiAlH_4$. Восстановление оксима X (т. пл. 124—125°) $LiAlH_4$ приводит к 7-метиламинобицикло-[0,1,4]-гептану, т. кип. 95°/20 *мм*; бензоильное производное, т. пл. 104—105°. I по р-ции Курциуса дает 7-аминобицикло-[0,1,4]-гептан (XI), выход 50%, т. кип. 72°/20 *мм*; бензоильное производное, т. пл. 157—158°. Обработка хлоргидрата XI (т. пл. 224—225° (разл.)) $AgNO_2$ приводит к смеси стереоизомерных *транс*-VII (НБ, т. пл. 108°) и *цис*-X (ФУ, т. пл. 102—103°; НБ, т. пл. 45°), выход 30%, по данным ИК-спектра эта смесь не содержит 1-метилолциклогексана (XII). Смесь *цис*- и *транс*-VII при окислении по Оппенауеру в присутствии бензохинона превращается в бицикло-[0,1,4]-гептанон-7 (XIII), выход 20%, т. кип. 85°/20 *мм* (ДНФГ, т. пл. 140—141°), который при восстановлении $LiAlH_4$ дает исходную смесь. Эта смесь при окислении БГ дает небольшие кол-ва 2,3,4,5-тетрагидробензальдегида (XIV) и XII. XI при окислении БГ превращается в XIV. Смесь *транс*- и *цис*-VII при окислении MnO_2 переходит в XIV. *Транс*-VII не окисляется по Оппенауеру, а при действии $(изо\text{-}C_3H_7O)_3Al$ превращается в XII; ФУ, т. пл. 80—81°. Авторы считают, что описанные выше превращения проходят с сохранением конфигурации, а I и V являются *транс*-изомерами, что подтверждается образованием идентичных II при омылении III и при действии HNO_2 на IV, получением одного и того же анилида из III и I, а также сохранением конфигурации при обработке I и V C_2H_5ONa. Приведены УФ-спектры V, VIII, IX, XIII и ДНФГ XIII.

В. Дашунин

71551. Полициклические соединения. III. Производные гидрированного азулена, бензазулена и 1,2-диазаазулена. Бухта, Кранц (Polycyclische Verbindungen. III. Über hydrierte Azulen-, Benzazulen- und 1,2-Biazaazulen-Derivate. Buchta Emil, Kranz Joachim), Liebigs Ann. Chem., 1956, **601**, № 1-3, 170—181 (нем.)

Синтезированы некоторые производные гидрированных азулена, бензазулена и 1,2-диазаазулена. Восстановлением циклогептен-1-карбоновой к-ты $LiAlH_4$ получен 1-оксиметилциклогептен (выход 85%, т. кип. 93,5—95°/10 *мм*), переведенный затем действием PBr_3 в абс. C_6H_6 в 1-бромметилциклогептен (I) (выход 72%, т. кип. 83,5—86°/10 *мм*), из которого р-цией с Na-малоновым эфиром в толуоле приготовлен (циклогептен-1-илметил)-малоновый эфир (II), выход 67,5%, т. кип. 102—104°/0,01 *мм*. При омылении II р-ром KOH в CH_3OH и последующем декарбоксилировании образующегося маслообразного в-ва нагреванием при 130—140° получена β-(циклогептен-1-ил)-пропионовая к-та (III) (выход 75%, т. кип. 107,5—108,5°/0,01 *мм*), циклизация которой по описанному методу (Johnson W. S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 1360) привела к 1-кето-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроазулену (IV), выход 75%, т. кип. 125—125,5°/9 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 235° (разл.; из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 230—231° (из C_5H_5N-сп., 1 : 1). Обработкой I Na-метилмалоновым эфиром в толуоле приготовлен (циклогептен-1-илметил)-метилмалоновый эфир (V — к-та) (выход 70%, т. кип. 104—106°/0,01 *мм*), при кипячении с метанольным р-ром KOH давший V [выход 97%, т. пл. 135—136° (из разб. CH_3COOH)], которая нагреванием при 140—145° превращена в α-(циклогептен-1-илметил)-пропионовую к-ту (VI), выход 86%, т. кип. 112—113,5°/0,01 *мм*. Циклизация VI по указанному выше методу привела к 1-кето-2-метил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроазулену, выход 70%, т. кип. 126—127°/10 *мм*; СК, т. пл. 227° (разл.; из сп.); ДНФГ, т. пл. 229—230° (разл.; из C_5H_5N-сп., 1 : 1). Попытки конденсации Штоббе 2-ацетилциклогептанона-1 (VII) с диэтиловым эфиром янтарной к-ты (VIII) в присутствии *трет*-C_4H_9OK или сухого CH_3ONa были безуспешны, так как в условиях р-ции VII расщеплялся на CH_3COOH и циклогептанон (IX), который реагировал с VIII, образуя моноэтиловый эфир циклогептен-1-илянтарной к-ты (X), выход 48,1% (с *трет*-C_4H_9OK) и 17,8% (с CH_3ONa), т. кип. 154—158°/0,15 *мм*, 138—139°/0,04 *мм*, т. пл. 69—70° (из петр. эф.). Кислотное омыление X кипячением с конц. HCl (6—8 час.) привело не к соответствующей к-те, а к циклогептилиденянтарной к-те [т. пл. 176—178° (разл.; из толуола)], которая при нагревании при 185—190° декарбоксилировалась в III, выход 88,8%. Взаимодействием этилового эфира 1-метилциклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты с $C_6H_5CH_2CH_2MgBr$ при 0° получен этиловый эфир 1-метил-2-(β-фенил)-этилциклопентанол-2-карбоновой-1 к-ты (XI) [выход 66,6%, т. пл. 79,5—80,5° (из петр. эф.)], кипячением с р-ром KOH в CH_3OH переведенный в соответствующую к-ту (XII), выход 79%, т. кип. 162—164°/0,01 *мм*, т. пл. 35—36°. Циклизация XII с помощью безводн. HF (20 мин. при ~20°) кипячением хлорангидрида XII с $AlCl_3$ в CS_2 приводит к 4-кето-9-окси-10-метил-1,2,3,4,7,8,9,10-октагидро-5,6-бензазулену, выходы соответственно 15,7% и 11,9%, т. кип. 108—112°/0,01 *мм*, 112—114°/0,02 *мм*; при нагревании с р-ром 2,4-динитрофенилгидразина отщепляет 1 моль воды, образуя ДНФГ 4-кето-10-метилгексагидро-5,6-бензазулена, положение двойной связи в котором не установлено, т. пл. 216—217° (из этилацетата). Нагреванием XI в вакууме при 120—140° с J_2 приготовлен этиловый эфир 1-метил-2-(β-фенил)-этилциклопентенкарбоновой-1 к-ты с неизвестным положением двойной связи (выход 88,8%, т. кип. 103—105°/0,01 *мм*), при омылении метанольным р-ром KOH давший соответствующую к-ту [выход 59%, т. кип. 142—144°/0,02 *мм*, т. пл. 73,5—75° (из петр. эф.)], обработка которой безводн. HF или $AlCl_3$ приводила к 1-метил-2-(β-фенил)-этилциклопентену, выход 31,7%, т. кип. 242—244°/746 *мм*, 64,5—66,5°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5450, d_4^{20} 0,9955. Взаимодействием этилового эфира 1-метилциклогептанон-2-карбоновой к-ты, приготовленного метилированием этилового эфира циклогептанон-2-карбоновой к-ты (XIII) CH_3J в присутствии C_2H_5ONa (выход 78%, т. кип. 125—127°/12 *мм*), с C_6H_5MgBr получен этиловый эфир 1-метил-2-фенилциклогептанол-2-карбоновой к-ты (XIV) (выход 67%, т. кип. 125,5—127°/0,02 *мм*), омыленный метанольным р-ром KOH в соответствующую к-ту (XV), выход 92,5%, т. пл. 86—87° (из петр. эф.). Дегидратация XIV нагреванием с J_2 при 130—140° в вакууме привела к этиловому эфиру 1-метил-2-фенилциклогептен-2-карбоновой к-ты (выход 88%, т. кип. 95—96,5°/0,01 *мм*), который омылением р-ром KOH в *н*-C_4H_9OH переведен в соответствующую к-ту (XVI), выход 86%, т. кип. 177—179°/0,5 *мм*, т. пл. 79—80° (из 60%-ной CH_3COOH). Циклизация XV и XVI не удалась. Действием $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$ на VII в присутствии NaOH при 0° или встряхиванием VII с р-ром гидразингидрата (XVII) приготовлен 3-метил-2,4,5,6,7,8-гексагидро-1,2-диазаазулен, выход 73,6%, т. кип. 121—123°/0,04 *мм*, т. пл. 57° (из петр. эф.); нитрат, выход 95%, т. пл. 142° (разл.; из тетрагидрофурана); бромгидрат, выход 96%, т. пл. 202° (из тетрагидрофурана). Аналогично из 2-оксиметилцикло-

гептанона-1 получен 2,4,5,6,7,8-гексагидро-1,2-диазаазулен, выход 73,5%, т. кип. 118—120°/0,05 *мм*, т. пл. 66—67° (из петр. эф.); нитрат, выход 96%, т. пл. 144° (разл.; из тетрагидрофурана). Кипячение р-ра **XIII** в спирте с р-ром **XVII** (4 часа) привело к 3-окси-2,4,5,6,7,8-гексагидро-1,2-диазаазулену, выход 70,2%, т. пл. 225—235° (разл.; из *н*-C_4H_9OH). Встряхиванием р-ра 7-оксиметил-2,3-бензциклогептанона-1 с р-ром $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$ и NaOH приготовлен 7,8-бенз-2,4,5,6-тетрагидро-1,2-диазаазулен, выход 47,4% (с 90%-ным **XVII** выход 70%), т. кип. 149—151°/0,01 *мм*, т. пл. 113—114° (из петр. эф.). 2-цианоциклопентанон превращают в СК (выход 93,2%, т. пл. 155,5—156° (из сп.)), 19 *г* которого нагревают 1 час с 400 *мл* 10%-ного р-ра $(COOH)_2$ и получают 3,3'-*бис*-2,4,5,6,7,8-гексагидро-1,2-диазаазулен, выход 59,1%, т. пл. 239—240° (из водн. C_5H_5N, 1 : 1), т. кип. 125—125,5°/9 *мм*. В смесь 11,2 *г* **IX** и 20,4 *г* $(CH_3CO)_2O$ при охлаждении пропускают 26 *г* BF_3, выливают в р-р 80 *г* CH_3COONa в 150 *мл* воды, отгоняют с паром и получают **VII**, выход 54,5—76%, т. кип. 107,5—110°/10 *мм*. Сообщение II см. Liebigs Ann. Chem., 1952, **576**, 172. В. Андреев

71552. Циклические диены. XIX. 2,3-диметиленбицикло-[2,2,2]-октан. Бейли, Лосон (Cyclic dienes. XIX. 2,3-dimethylenebicyclo [2.2.2] octane. Bailey William J., Lawson William B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1444—1447 (англ.)

2,3-диметиленбицикло-[2,2,2]-октан (**I**) синтезирован следующим путем. Смесь *цис*- и *транс*-диацетоксициклогексанов (получена гидрированием пирокатехина с последующим ацетилированием) пиролизом по ранее описанному методу (РЖХим, 1957, 22781) превращена в циклогексадиен-1,3 (**II**), выход 84%, т. кип. 80°, $n^{25}D$ 1,4723. Взаимодействием **II** с малеиновым ангидридом (**III**) (1 час) с последующим алкоголизом абс. C_2H_5OH в присутствии *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (с отгонкой воды, 8 дней) получен *эндо*-2,3-дикарбэтоксибицикло-(2,2.2)-октен-5 (**IV**), выход 73%, т. кип. 142—145°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4808. Гидрированием над скелетным Ni **IV** переведен в 2,3-дикарбэтоксибицикло-[2,2,2]-октан (**V**), выход 97%, т. кип. 134—137°/2,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4728. Восстановлением **V** $LiAlH_4$ получен 2,3-ди-(оксиметил)-бицикло-[2,2,2]-октан (выход 99%, т. пл. 87—88° (из циклогексана)), который ацетилированием превращен в 2,3-ди-(ацетоксиметил)-бицикло-[2,2,2]-октан (**VI**), выход 92%, т. кип. 146—150°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4802. Пиролиз **VI** при 500° (см. ссылку) приводит к **I**, выход 57% (33%, считая на пирокатехин), т. кип. 39—41°/4,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5118; одновременно образуется 24% 2-метилен-3-ацетоксиметилбицикло-[2,2,2]-октана, т. кип. 79°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4868. Строение **I** подтверждено образованием ангидрида 5,8-эндоэтилен-$\Delta^{9(10)}$-окталиндикарбоновой-2,3 к-ты (из **I** и **III**), т. пл. 132,2—133,2° (из циклогексана), и 1,4-эндоэтилен-6,11-дикето-$\Delta^{4a(12a),6a(10a)7,9}$-додекагидронафтацена (из **I** и 1,4-нафтохинона), т. пл. 150—151° (из циклогексана), а также по УФ- и ИК-спектрам. **II** получен также пиролизом циклогексанона (**VII**) над Al_2O_3 при 600—610°, выделен в виде аддукта с **III**, выход 5,5% (считая на **VII**). Приведены УФ-спектры **I** и **II**, ИК-спектр **I**. Сообщение **XVIII** см. РЖХим, 1957, 30526. С. Поддубная

71553. Ароматизация 2-этилгексена-1 и 3-метилгептана. Акиёси, Мацуда, Ямасита, Фудзии (2-エチルヘキセン-1および3-メチルヘプタンの芳香族化反應. 秋吉三郎, 松田昴, 山下源太郎, 藤井正彥), 工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec. 1956, **59**, № 4, 446—449 (японск.)

Ароматизацией 2-этилгексена-1 и 3-метилгептана над Cr_2O_3-Al_2O_3 и MoO_2-Al_2O_3 (РЖХим, 1957, 37567) при 450—575° и 0,04—0,2 *мл/мл час* получены аромати. в-ва (*о*-, *м*- и *п*-ксилолы, толуол и этилбензол), олефины C_8H_{16} и парафины. Н. Швецов

71554. Модифицированный никелевый катализатор для гидрогенолиза и алкилирования ароматических углеводородов. Пайнс, Посл (Modified nickel catalyst for the hydrogenolysis and alkylation of aromatic hydrocarbons. Pines Herman, Postl William S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1769—1770 (англ.)

Найдено, что прибавлением небольших кол-в S-содержащих соединений к Ni-катализатору получают модифицированный катализатор (МК), который обладает действием, присущим сильнокислым катализаторам (р-ции деалкилирования, переалкилирования, алкилирования и внутреннего алкилирования ароматич. углеводородов). Третичные алкилы под действием H_2 в присутствии МК претерпевают гидрогенолиз (ГГ) наиболее легко, вторичные углеводороды подвергаются частичному ГГ, первичные алкиларилы устойчивы. Метод может быть применен для избирательного удаления C_6H_5-группы, находящейся при третичном С-атоме. ГГ проводят при 300—350° и 10—75 *ат* в присутствии Ni-кизельгура (НК), осажденного Ni или скелетного Ni с прибавлением (к реакционной смеси) небольшого кол-ва тиофена (**I**); из $(CH_3)_2CHC_6H_5$ (**II**) при 350° получают C_6H_6 (**III**), выход 80%; из 4-$CH_3C_6H_4C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$ получают $CH_3C_6H_5$ (**IV**), выход ~ 80%, и 2,4-диметилпентан; из 1-метилциклогексилбензола — **III**, выход 80%, и метилциклогексан; из $(CH_3)_2CHC_6H_5$ получают только **III** (20%). Из 1-метил-1,3-дифенилциклопентана получают **III** и 1-метил-6-фенилциклопентан. 10 *г* 2-метил-2,4-дифенилпентана гидрируют при 70 *ат* (1,1 *г* НК и 0,2 *г* **I**), получают смесь углеводородов, состоящую из 41 мол.% **III**, 24% $C_2H_5C_6H_5$, 4% **II**, 15% смеси 1,1,3-триметилиндана и $C_6H_{13}C_6H_5$; последний состоит в основном из $(CH_3)_2C(C_6H_5)CH_2CH_2CH_3$. $(CH_3)_3CC_6H_5$ (10 *ат*) дает 4- и, возможно, 3-$(CH_3)_3CC_6H_4C(CH_3)_3$. **IV** алкилируют $(CH_3)_2C{=}CH_2$ в присутствии МК при 350° и 5—8 *ат*, получают 35% смеси 2- и 4-$CH_3C_6H_4C(CH_3)_3$ (**V**); в отсутствие МК выход **V** < 4%. В. Скородумов

71555. Трифенилфосфиндифенилметилен как олефинообразующий агент. Мейер (Triphenylphosphin-diphenylmethylen als olefinbildendes Reagens. Meyer Jules), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 4, 1052 (нем.; рез. англ.)

В связи с работой Виттига (РЖХим, 1957, 60638) отмечается, что трифенилфосфиндифенилметилен и дифенилкетен при 140° количественно образуют тетрафенилаллен и что по Люшеру (Lüscher, диссертация, Цюрих, 1922; РЖХим, 1957, 8103) фенилзамещ. фосфинметилены могут быть получены не только из фосфазинов, но и из четвертичных фосфониевых соединений (**I**), напр., бромистого трифенилфлуоренилфосфония, отщеплением галоидоводорода при р-ции с спирт. NaOH (выход 90%) или кипячением бензольного р-ра **I**, напр., хлористого трифенилдифенилметилфосфония, с металлич. K или в отсутствие р-рителя взбалтыванием с жидким NH_3 (выход 50%). А. Сергеев

71556. Галоидирование ароматических соединений. Часть I. Хлорирование хлорбензола в газовой фазе. Энгелсма, Койман, Бей (The halogenation of aromatics. Part I. Gas phase chlorination of chlorobenzene. Engelsma J. W., Kooyman E. C., Bij J. R. van der), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 4, 325—334 (англ.)

Хлорированием хлорбензола (**I**) при 275—500° получена смесь, содержащая 8—13% *о*-(**IIа**), 62—68% *м*-(**IIб**) и ~24% *п*-(**IIв**)-дихлорбензола; трихлорбензол (**III**) в данных условиях образуется в незначительном

XUM

кол-ве. Постоянное соотношение изомеров II, получаемых в исследованном интервале т-р, указывает на отсутствие изменений в механизме р-ции, отмеченных ранее (Wibaut, Experientia, 1949, 5, 337). Через нагретые до 357° пустые стеклянные трубки пропускают смесь 0,212 моля I, 0,125 моля хлора и 0,1875 моля N_2 в 1 час; продолжительность р-ции 6 час. Продукты р-ции встряхивают с 2 н. NaOH, разбавляют пентаном и перегонкой выделяют 111 *г* I и 25,3 *г* фракции с т. кип. 92—107°/110 *мм*, в которой посредством ИК-спектрометрии находят 24,7 *г* (13,2%) II и 0,6 *г* III; содержание изомеров, определенное по ИК-спектрам и термич. анализом: 10% IIа, 66% IIб и 24% IIв. Результаты опытов при других т-рах (перечисляются т-ра р-ции в °С, время контакта в сек., мол.% превращения хлора в II, мол.% превращения хлора в III, кол-во полученных в-в (I + II + III) в мол.%, содержание IIа, IIб и IIв в смеси изомеров в %): 275, 54, 1,9, 0, 92, —; 375, 46, 31, 1, 78, 10, 63, 26; 416, 43, 58,6, 10,9, 89, 12, 64, 24; 498, 38, —, —, 66, 13, 62, 25.

П. Аронович

71557. Пиролиз пентахлорфенола. Зандерман, Штокман, Кастен (Über die Pyrolyse des Pentachlorphenols. Sandermann Wilhelm, Stockmann Hans, Casten Reinhard), Chem. Ber., 1957, 90, № 5, 690—692 (нем.)

При пиролизе пентахлорфенола (24 часа, 300°) образуется гексахлорбензол (I), выход 47%, т. пл. 229—230° (из бзл.) и незначительное кол-во октахлордифенилендиоксида (II), т. пл. 328—331°. При попытке доказать строение II прямым хлорированием 26 *г* дифенилендиоксида в $CHCl_3$ в присутствии J_2 и $FeCl_3$ (5 час. при 18°, затем 9 час. при т-ре кипения) получено тетрахлорпроизводное, выход 20 *г*, т. пл. 320—325° (из анизола). I образуется также при хлорировании кипящего дифенилового эфира Cl_2.

Д. Витковский

71558. Реакция сочетания с некоторыми литийорганическими соединениями в тетрагидрофуране. Гилман, Гай (Coupling reactions with some organolithium compounds in tetrahydrofuran. Gilman Henry, Gaj Bernard J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 447—449 (англ.)

При взаимодействии 2 молей *о*-дибромбензола (I) с 1 молем C_4H_9Li (II) в тетрагидрофуране (III) образуется 2,2'-дибромбифенил (IV). При р-ции в эфире IV получить не удалось. Аналогично, но с худшими выходами *п*-дибромбензол (V) и *п*-хлорбромбензол (VI) превращены соответственно в 4,4'-дибромбифенил (VII) и 4,4'-дихлорбифенил (VIII). К р-ру 0,2 моля I в 450 *мл* III при охлаждении CO_2-ацетоном прибавлен р-р 0,1 моля II в 76,4 *мл* эфира; после повышения т-ры до 5° и обработки разб. HCl выделен IV, выход 73,7%, т. пл. 80—81° (из сп.). К р-ру 0,1 моля V в 100 *мл* III при т-ре от —40 до —35° прибавлено 40 *мл* эфирного р-ра 0,05 моля II; после нагревания до —20° (30 мин.) и обычной обработки получен VII, выход 23,1%, т. пл. 168—169° (из сп.-бзл.). Аналогично, из VI действием II в III получен VIII, выход 17,8%, т. пл. 149—150°.

А. Берлин

71559. Новый способ получения 1,3-диарилпропанолов-2. Иванов, Василев (Ein neues Verfahren zur Darstellung von 1,3-Diarylpropanolen-(2). Ivanoff Chr., Vassileff G.), Докл. Болг. АН, 1956, 9, № 4, 61—64 (нем.; рез. русск.)

Действием 2 молей RLi на моль эпихлоргидрина (I) получены $RCH_2CHOHCH_2R$ (II). К кипящему эфирному р-ру C_6H_5Li (из 0,15 моля C_6H_5Br) прибавляют за 45 мин. эфирный р-р 0,05 моля I, кипятят 3 часа, разлагают разб. HCl и перегоняют, выход II ($R = C_6H_5$) 78%, т. кип. 157—158°/1,1 *мм*, d_4^{20} 1,0610, $n^{20}D$ 1,5723. Таким же образом получают следующие II (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, d_4^{20}, $n^{20}D$): *о*-$CH_3C_6H_4$, 66, 169—170/0,5, 1,0333, 1,5647; *п*-$CH_3C_6H_4$, 72, 168,5—169/0,5, 1,0225, 1,5606; α-$C_{10}H_7$, 28, т. пл. 138—140° (из этилацетата). Эфирный р-р продуктов р-ции *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4Li$ с 4,63 *г* I выливают в воду. Продукт р-ции перегоняют, фракция с т. кип. 233—235°/0,25 *мм* при смешении с двойным объемом спирта выделяют 0,3 *г* *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH=CHCH_2C_6H_4$-$N(CH_3)_2$-*п*, т. пл. 158—160° (из сп.-этилацетата); перегонкой спирт. р-ра получают II ($R = $ *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$), выход 45%, т. кип. 231—233°/0,24 *мм*, т. пл. 58—59° (из CH_3OH).

П. Аронович

71560. Влияние растворителя на присоединение HBr к некоторым аллилбензолам в присутствии перекисей. Делобелль, Фетизон, Баранже, Шальбар (L'influence du solvant sur la fixation de l'acide bromhydrique par quelques allylbenzènes en présence de peroxydes. Delobelle Jacques, Fetizon Marcel, Baranger Pierre, Schalbar Jeanine, m-le), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 19, 2402—2404 (франц.)

При взаимодействии *п*-$CH_3OC_6H_4CHCH=CH_2$ (I) с сухим HBr образуется *п*-$CH_3OC_6H_4(CH_2)_3Br$ (II), т. кип. 104—106°/0,2 *мм*, $n^{19}D$ 1,5493. При проведении этой р-ции в т-ре толуола (диэлектрич. постоянная ε = 2,379/25°) в присутствии перекиси бензоила получен II в смеси с небольшим кол-вом *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2$-$CH(Br)CH_3$ (III), т. кип. 110—112°/0,6 *мм*, $n^{17}D$ 1,5508, ИК-спектр (*см*$^{-1}$) 1000 *с*. В результате р-ции в таких полярных р-рителях, как CH_3NO_2 (ε = 35,87/30°) в реакционной смеси бромидов преобладает III; в полярных р-рителях HBr ионизируется и присоединение HBr происходит по правилу Марковникова; в неполярных р-рителях происходит гомолитич. расщепление HBr, I атакуется радикалами Br с фиксацией их у $C_{(3)}$, где наблюдается максимум электронной плотности.

В. Райгородская

71561. Исследования тимола. IV. Бензилирование тимола. Руайе, Шётен, Рипс (Recherches sur le thymol. IV. Sur la benzylation du thymol. Royer René, Cheutin Andrée, Rips Richard), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 805—810 (франц.)

Исследованы р-ции бензилирования тимола (I) хлористым бензилом (II) и бензиловым спиртом (III). 1,2 моля I смешивают с 1 молем II в $CHCl_3$ (100 *мл* на каждые 20 *г* I) и к смеси прибавляют $ZnCl_2$, 30 *г* на 1 моль I, нагревают, смесь выливают в воду и разгонкой получают О-бензилбензилтимол (IV), т. кип. 194—195°/13 *мм*, т. пл. 54,5° (из петр. эф.), и монобензилтимол (V), т. кип. 200—200,5°/14 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,5762. IV и V образуют азеотропную смесь, из которой IV кристаллизуется после длительного стояния. Получен также дибензилтимол (VI), т. кип. 262—265°/14 *мм*, т. пл. 78—79°. Содержание IV в смеси увеличивается с увеличением избытка II. К р-ру 100 *г* I и 72 *г* III в 150 *мл* петр. эфира прибавляли в течение 2 час. 45 *г* $AlCl_3$ при 35°, оставляли стоять ночь при 0° — 5°, слегка подогревали, выливали на лед и экстрагировали эфиром. Выделили V, выход 28% (считая на тимол) и VI выход 38% (считая на III). Бензилокситимол (VII) устойчив по отношению к HCl или $ZnCl_2$

IV $R = R' = C_6H_5CH_2$, $R'' = H$
V $R = R'' = H$, $R' = C_6H_5CH_2$
VI $R = H$, $R' = R'' = C_6H_5CH_2$
VII $R = C_6H_5CH_2$, $R' = R'' = H$

R', CH_3, R'', $(CH_3)_2CH$, OR

при длительном нагревании. При прибавлении небольшими порциями 10 *г* $AlCl_3$ к р-ру 25 *г* VII в 50 *мл* $CHCl_3$ наблюдали энергичную р-цию. Смесь оставляли стоять 4 часа и 1 час кипятили. После обычной обработки было выделено 1,7 *г* I, 8 *г* смеси IV и V и 6,5 *г*

VI. 35 *г* V, 15,5 *г* II и 10 *г* $ZnCl_2$ кипятили в 100 *мл* $CHCl_3$ 20 час. Получено 33,5% VI. Исходя из 15 *г* V через 6 час. получили 37% VI. При нагревании 18 *г* VII в 50 *мл* $CHCl_3$ 6 час. с 8 *г* II и 6 *г* $ZnCl_2$ получили 19% IV и 8,5 *г* VI. При действии II на V в водно-спирт. р-ре KOH получили желтую жидкость с т. кип. 246—249°/15 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,5930. Предполагают, что это изомер IV. Бензоксилирование VI не привело к положительным результатам. Приводятся ИК-спектры I, IV, V, VI и VII в области 3500—600 $см^{-1}$ и на их основании доказывается идентичность продуктов, полученных разными методами. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 12742. В. Этлис

71562. Исследования тимола. V. О строении и образовании бензилированных производных тимола. **Руайе, Шётен, Рипс** (Recherches sur le thymol. V. Sur la constitution et la formation des dérivés benzylés du thymol. Royer René, Cheutin Andrée, Rips Richard), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11-12, 1421—1426 (франц.)

Установлено строение моно- и дибензилированных производных тимола (I), образующихся при действии на I $C_6H_5CH_2Cl$ (II). Строение 4-бензилтимола (III) и 2-бензилтимола (IV), полученных ранее (см. пред. реф.), подтверждено синтезом из *о*-тимотиновой к-ты (V) и метилового эфира I (VI). При бензилировании I, кроме III и IV, образуются также 2,4-дибензилтимол (VII), бензиловый эфир III (VIII) и бензиловый эфир IV (IX). III и VII метилируются в щел. среде. С такой же легкостью бензилирование VI дает метиловый эфир III (X) и метиловый эфир VII (XI). На основании этих данных авторы считают, что бензилирование I, так же как и большинства фенолов, происходит путем непосредственного замещения в ядре, что подтверждается значительной устойчивостью бензилового эфира I и IX, не изменяющихся при продолжительном нагревании с $ZnCl_2$ или HCl (к-той). При бензилировании I побочным продуктом р-ции является, вероятно, бензиловый эфир I, который при дальнейшем действии II дает IX. V получают с выходом 52% по Кольбе (Spallino, Provenzal, Gazz. chim. ital., 1909, 39 (II), 325): нагревание Ag-соли V с CH_3J в эфире дает метиловый эфир V (XII), выход 56%, т. кип. 145—148°/16 *мм*. Смесь 39 *г* XII, 23,7 *г* II, 5 *г* $ZnCl_2$ и 150 *мл* $CHCl_3$ кипятят 6 час. и перегонкой выделяют метиловый эфир 4-бензилтимолкарбоновой-2 к-ты (XIII), выход 26%, т. кип. 230—232°/19 *мм*, т. пл. 50,5° (из CH_3OH). Кроме того, получают 5 *г* фракции с т. кип. 250—300°/17 *мм*, из которой повторной перегонкой выделяют в-во с т. пл. 193—194° (из лигр.), являющееся, вероятно, бензиловым эфиром 4-бензил-2-карбоксиметилтимола. Омыление XIII водно-спирт. KOH дает 4-бензилтимолкарбоновую-2 к-ту (XIV), т. пл. 150—151° (из петр. эф.). XIV декарбоксилируют, нагревая ее несколько минут с CaO и получают III, выход 33% (считая на XIII); т. кип. 206—207°/19 *мм*, $n^{27,5}$ 1,5720. Этиловый эфир О-метил-*n*-тимотиновой к-ты (XV) (к-та XVI) получают по методу, описанному ранее (РЖХим, 1955, 45844). Аналогичным бензилированием XV (1,2 моля на 1 моль II, кипячение 5 час. 45 мин.—7 час.) получен после перегонки О-метил-2-бензил-4-карбоксиэтилтимол (XVII), выход 27—32%, т. кип. 227—228°/14 *мм*, т. пл. 52,5° (из водн. CH_3OH) и два в-ва неустановленного строения с т. кип. 220—225°/1 *мм* и 244—246/0,5 *мм*. Омылением XVII получают XVI, выход 56%, т. пл. 135° (из петр. эф.), которая после декарбоксилирования дает метиловый эфир IV (XVIII), выход 14%, т. кип. 190—193°/18 *мм*, $n^{25,5}$ 1,5625. XVIII деметилируют нагреванием с хлоргидратом пиридина и получают IV, выход 68% (считая на XVI), т. кип. 195—196°/17 *мм*, т. пл. 54° (из петр. эф.). III метилируют $(CH_3)_2SO_4$ (24 часа) в водно-спирт. NaOH, выход X 73%, т. кип. 186—187°/14 *мм*, $n^{22,5}$ 1,5635. Таким же образом из VII получают XI, выход 77%, т. кип. 252—253°/13 *мм*, т. пл. 89—90° (из петр. эф.). Метилирование VII CH_3J дает XI с выходом 70%. Бензилированием VI (т. кип. 130°/15 *мм*) получают X, выход 30%, и XI, выход 11,5%. Деметилирование X и XI дает соответственно III и VII с выходами 75 и 80%. Нагреванием в течение 24 час. III с хлоргидратом 1-диэтиламино-2-хлорэтана в присутствии KOH в водн. спирте получают N-диэтиламиноэтиловый эфир III, выход 47%, т. кип. 218—222°/15 *мм*, n^{22} 1,5500. Так же получают N-диэтиламиноэтиловый эфир VII, выход 48%, т. кип. 272—274°/13 *мм*, n^{27} 1,5755, обладает эмульгирующими свойствами. ИК-спектры сняты в условиях, описанных в сообщении IV. Спектр IV по сравнению со спектром III характеризуется появлением полос при 633, 683, 710 и 1313 $см^{-1}$, усилением полос при 763, 1065 и 1107 $см^{-1}$, исчезновением полос при 850, 890 и 1100 $см^{-1}$ и большей прозрачностью в области 1200 $см^{-1}$. Эти данные можно интерпретировать, рассматривая III и IV как 1,4,6- и 1,2,6-тризамещенные бензола. Сравнение ИК-спектров VIII и IX показывает, что по поглощению в области 600—900 $см^{-1}$ можно решить вопрос, в каком положении бензольного ядра (2 или 4) находится бензильный остаток. Кроме того, в спектре IX имеются еще полосы при 1106, 1140 и 1410 $см^{-1}$. В спектре О-бензильных производных бензилтимолов наблюдается ослабление полосы при 1275 $см^{-1}$. П. Аронович

71563. Исследования тимола. VI. О бензилировании 4-замещенных тимолов и их метиловых эфиров. **Руайе, Шётен, Рутье, Рипс** (Recherches sur le thymol. VI. Sur la benzylation des dérivés 4-substitués du thymol et de l'éther méthylique du thymol. Royer René, Cheutin Andrée, Routier Claude, Rips Richard), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8-9, 1297—1302 (франц.)

При бензилировании 4-хлор-(I) или 4-метил-(II)-тимолов, тимогидрохинона (III) или метиловых эфиров I (IV), II (V), 4-метокси-(VI) или 4-бром-(VII)-тимолов хлористым бензилом (VIII) в присутствии $ZnCl_2$ образуются нормальные продукты р-ции: 4-хлор-(IX) и 4-метил-(X)-2-бензилтимолы, 2-изопропил-5-метил-6-бензилгидрохинон (XI) и метиловые эфиры IX (XII), X (XIII), 4-метокси-(XIV) или 4-бром-(XV)-2-бензилтимолов; при бензилировании же в тех же условиях 4-ацетил-(XVI) или 4-пропионил-(XVII)-тимолов, кроме ожидаемых 4-ацетил-(XVIII) и 4-пропионил-(XIX)-2-бензилтимолов, в результате замещения ацильного остатка бензилом получается 2,4-дибензилтимол (XX). Кроме того перегонкой в вакууме остатков после выделения XI и XIX выделены в-ва, отвечающие по составу дибензилтимогидрохинону, выход 13 *г*, т. кип. 190—240°/0,4 *мм*, и бензиловому эфиру XIX, выход 5 *г*, т. кип. 285—290°/23 *мм*. Из метилового эфира XVI (XXI) при аналогичном воздействии образуется метиловый эфир XX (XXII) и незначительное кол-во метилового эфира XVIII (XXIII). XVIII и XIX не образуют тиосемикарбазонов и не реагируют с изататом-К (XXIV), в то время как XXIII образует при трехдневном нагревании XXIV 2-(2-метил-3-бензил-4-метокси-5-изопропилфенил)-цинхониновую к-ту, т. пл. 193,5—194° (из разб. сп.). Строение IX, X, XII и XIV подтверждено данными ИК-спектров; строение XX — сравнением с образцом, полученным деметилированием XXII, синтезированного бензилированием диметилового эфира III. 1 моль I—VII, 1,1 моля VIII и 0,5 моля $ZnCl_2$ в $CHCl_3$ (0,1 *л* на 20 *г* I—VII) кипятят от 6 до 20 час., продукт перегоняют и получают (указано в-во, продолжительность кипячения в часах, вы-

ход в %, т. кип. в °C/*мм*): **IX**, 6, 51, 219—220/18, $n^{26,5}$ 1,5840; **X**, 16, 35, 205—206/12, $n^{25,5}$ 1,5750; **XI**, 6, 26, 232—233/16, т. пл. 118° (из бзл.-петр. эф.); **XII**, 6, 13, 210—211/19, n^{28} 1,5700; **XIII**, 18,5, 47, 193—194/17, n^{24} 1,5610; **XIV**, 16, 35, 209—211/17, n^{23} 1,5620; **XV**, 16, 4, 214—216/12, n^{25} 1,5820. 40 *г* **XVI**, 28 *г* **VIII**, 10 *г* $ZnCl_2$ и 150 *мл* $CHCl_3$ кипятят 20 час. и получают **XVIII**, выход 4,3%, т. кип. 243—245°/14 *мм*, т. пл. 88° (из бзл.-петр. эф.), и **XX**, выход 7,4 *г*, т. кип. 263—265°/14 *мм*, т. пл. 79° (из петр. эф.). Аналогично из 30 *г* **XVII** (нагревание 22 часа) получают **XIX**, выход 3,5%, т. кип. 244—246°/22 *мм*, $n^{22}D$ 1,5640, и **XX**, выход 6,6 *г*; из 43 *г* **XXI** (нагревание 48 час.) — **XXII**, выход 7 *г*, т. пл. 89°, и **XXIII**, выход 4%, т. кип. 232—234°/18 *мм*, $n^{24,5}$ 1,5710. Приведены кривые ИК-спектров **IX**, **XI**, **XVIII** и **XXI**. Д. Витковский

71564. Синтез 2-*о*-толилоксиэтанола-1. Муньос-Мена, Галаррага-Ярса (Preparacion del 2-*o*-toloxi-1-etanol. Muñoz Mena E., Galarraga Yarza Dora), Ciencia (México), 1955, **15**, № 11-12, 253—256 (исп.; рез. франц.)

С целью сравнения фармакологич. активности несколько видоизмененным методом (см. япон. пат. 3671; Chem. Abstrs, 1953, **47**, 1740в) получен 3-*о*-толилоксипропандиол-1,2 (**I**) (мефенезин) и 2-*о*-толилоксиэтанол-1 (**II**). Смесь 0,101 моля хлоргидрина глицерина, 0,832 моля *о*-крезола (**III**), 0,107 моля NaOH и 0,002 моля глицерина нагревают 14—24 часа на водяной бане, разгонкой выделяют **I**, т. кип. 178—182°/9 *мм*. Аналогично из 0.202 моля хлоргидрина гликоля, 0,035 моля гликоля, 1,67 моля **III**, 0,205 моля NaOH и 44 *мл* воды (нагревание 14 час.) получено 14 *г* **II**, т. кип. 123—126°/9 *мм*; **II** застывает при —4°, после чего т-ра резко поднимается до +11°, $n^{22}D$ 1,5305, d_4^{25} 1,0736; 1 *г* **II** растворяется в 200 *мл* воды; *n*-нитробензоильное производное **II**, т. пл. 80—81° (из сп.). Л. Яновская

71565. Хлорметилирование алкоксибензолов и получение соответствующих бензальдегидов. Профт, Друкс (Über die Chlormethylierung von Alkoxybenzolen und die Gewinnung der entsprechenden Benzaldehyde. Profft E., Drux R.), J. prakt. Chem., 1956, **5**, № 5-6, 274—277 (нем.)

Синтезированы *n*-$ROC_6H_4CH_2Cl$ (**I**) действием параформа (**II**) и HCl (газа) на ROC_6H_5 (**III**). Строение **I** доказано окислением конц. HNO_3 до *n*-ROC_6H_4COOH. Из **I** и NaCN получены *n*-$ROC_6H_4CH_2CN$ (**IV**), которые омылены в щел. среде в *n*-$ROC_6H_4CH_2COOH$ (**V**). Из уротропиновой соли **I** по ранее описанному методу (Sommelet M., C. r. Acad. sci., 1913, **157**, 852) получены *n*-ROC_6H_4CHO (**VI**). К смеси 48 *г* **II** и 200 *мл* конц. HCl, насыщ. HCl (газом), добавляют при 15—20° 1 моль **III** в 100 *мл* C_6H_6, через 4 часа отделяют бензольный слой, отгоняют р-ритель, **I** перегоняют в вакууме, перекристаллизовывают из разб. спирта. 0,5 моля **I** в 800 *мл* ацетона, 4,5 *г* NaJ и 33 *г* NaCN кипятят 24 часа, отгоняют р-ритель, экстрагируют эфиром, полученные **IV** перегоняют в вакууме. 0,2 моля **IV** в 100 *мл* спирта, 32 *мл* воды и 32 *г* KOH кипятят 4 часа, спирт отгоняют, остаток подкисляют конц. HCl, полученные **V** перекристаллизовывают из бензина. Приведены R, выход **I** в %, т. кип. **I** в °C/*мм*, выход **IV** в %, т. кип. **IV** в °C/*мм*, выход **V** в %, т. пл. **V** в °C, выход **VI** в % и т. кип. **VI** в °C/*мм*: C_2H_5, 71, 120—124/12, 84, 150—151/11, 78, 91,5, 61, 119—122/10; *н*-C_3H_7, 75, 134/12, 79, 162/12, 63, 91, 72, 129—130/10; *изо*-C_3H_7, 63, 126—128/14, 67, 154/14, 83, 87, 69, 122—123/10; *н*-C_4H_9, 65, 138—142/10, 69, 174—178/15, 77, 88,5, 70, 140—141/10; *изо*-C_4H_9, 54, 98/0,8, 64, 158—159/12, 82, 87, 66, 152/16; *н*-C_5H_{11}, 59, 154—158/12, 74, 176—178/10, 79, 86, 61, 156—158/10; *изо*-C_5H_{11}, 64, 146—148/12, 74, 194/22, 88, 87, 67, 147—148/10. Г. Крюкова

71566. Виниловые спирты. XX. Реакция с тетраацетатом свинца. Фьюсон, Мейнерт, Дань Цзи-ле, Трамбулл, Васмундт (Vinyl alcohols. XX. Reaction with lead tetraacetate. Fuson Reynold C., Maynert Everett W., Tan Tzi-Lieh, Trumbull Elmer R., Wassmundt F. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1938—1941 (англ.)

Действием $Pb(OCOCH_3)_4$ (**I**) на RR′C=CHOH (**II**), здесь и всюду R = R′ = мезитил (**IIа**), R = мезитил, R′ = фенил (**IIб**), R = 3-броммезитил, R′ = фенил (**IIв**), R = изодурил, R′ = фенил (**IIг**) и R = мезитил, R′ = *n*-толил (**IIд**) получены RR′C($OCOCH_3$)CHO (**III**). При р-ции **III** с C_2H_5MgBr (**IV**) и *изо*-C_4H_9MgBr (**V**) образуются **II**; промежуточными продуктами этой р-ции являются, вероятно, RR′C(OH)CH_2OH. При действии **V** на **IIIб** образуется 2-мезитил-2-фенилвиниловый спирт (**IIе**), являющийся геометрич. изомером **IIб**. К р-ру 5 *г* **IIб** в 200 *мл* лед. CH_3COOH постепенно прибавляют при 40° 10,85 *г* **I**, отгоняют CH_3COOH в вакууме и выделяют **IIIб**, выход 86%, т. пл. 133—134° (из сп.). Так же получают следующие **III** (перечисляются в-во и т. пл. в °C): **IIIа**, 159,5—160; **IIIв**, 115—117; **IIIг**, 127—128; **IIIд**, 131—132. При действии **IV** на **IIб** и последующей обработке суспензией **I** в C_6H_6 получают **IIIб** с выходом 60%. 1 *г* **IIIб** и 10%-ный р-р KOH в спирте кипятят 3 часа, выливают в воду, обрабатывают эфиром, от эфирного р-ра отгоняют р-ритель и из остатка выделяют: мезитилфенилдикетон (**VI**), выход 25%, т. пл. 133—136°, и 2,4,6-триметилбензоин, выход 25%. Эфир. р-р 0,7 *г* **IIIа** нагревают 6 час. с эфирным р-ром **V** (из 3 *мл* *изо*-C_4H_9Br) и выливают в воду; получают 59% **IIа**, т. пл. 131—132°. Эфирный р-р **V** (из 2,5 *мл* *изо*-C_4H_9Br) и р-р 1 *г* **IIIб** в 40 *мл* эфира, кипятят 5 час., разлагают р-ром NH_4Cl и выделяют **IIе**, выход 42%, т. пл. 100—102° (из петр. эф.). Кипятят 2 *г* **IIIб** и **V** (из 6 *мл* *изо*-C_4H_9Br) 4 часа, прибавляют 4 *мл* CH_3COCl в 20 *мл* эфира, кипятят 10 час. и выливают в воду; получают 2-мезитил-2-фенилвинилацетат, т. кип. 167—169°/4 *мм*, который при омылении дает **IIе**. Таким же образом, при действии C_6H_5COCl, выделяют 2-мезитил-2-фенилвинилбензоат, т. пл. 116—118° (из сп.), который показывает депрессию при смешении с ранее описанным бензоатом (см. J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 1272). **IIе** обрабатывают **I** в CH_3COOH и нагревают ~20 час. при 40—45°; получают **IIIб**. Смесь 0,3 *г* **IIе**, 0,5 *г* $NH_2CONHNH_2 \cdot HCl$, 0,75 *г* CH_3COONa и 20 *мл* разб. спирта оставляют на 3 недели при ~0°; выпадает семикарбазон **IIб**, т. пл. 204—205°. **IIб** не удается превратить в **IIе** при действии йода, пиридина и другими способами. Окисление **IIIб** $KMnO_4$ в ацетоне дает 10% **VI**, 49% бензоилмезитилена и следы мезитилфенилгликолевой к-ты (**VII**); при окислении в присутствии NaOH и пиридина получают 15% **VI** и 52% **VII**. В этих условиях **VI** не перегруппировывается. К р-ру 50 *г* *n*-метилминдальной к-ты в 200 *мл* мезитилена прибавляют при 70° 53 *мл* $SnCl_4$, нагревают 8 час. и выливают в воду; выделяют мезитил-*n*-толилуксусную к-ту (**VIII**), выход 72%, т. пл. 213—215° (из сп.). **VIII** получают также конденсацией мезитилгликолевой к-ты с толуолом в присутствии $SnCl_4$ с выходом 74%. К р-ру 8 *г* **VIII** в 150 *мл* C_6H_6 прибавляют 2,2 *мл* $SOCl_2$ и 0,5 *мл* пиридина и кипятят 10 час.; получают мезитил-*n*-толилкетен (**IX**), выход 83%, т. кип. 142—145°/4 *мм*. К р-ру $(CH_3)_3CMgCl$ прибавляют эфирный р-р 6,2 *г* **IX** и кипятят 3 часа; выделяют **IIд**, выход 46%, т. пл. 104—105° (из петр. эф.); бензоат, т. пл. 151—152° (из сп.). Через р-р 5 *г* мезитилфенилуксусной к-ты (**X**) в 75 *мл* эфира пропускают 1 час ток CH_2=CO; получают смешанный ангидрид **X** и уксусной к-ты, т. пл. 74—75° (из петр. эф.). Приведены ИК-спектры полученных

III, а также мезитилфенилацетальдегида и $(C_6H_5)_2$-CHCHO. Сообщение XIX см. J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 602. П. Аронович

71567. **О реакции ацетофенона с формальдегидом. Херинга, Бетс** (On the reaction of acetophenone with formaldehyde. Heeringa L. G., Beets M. G. J.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 3, 213—220 (англ.)

Исследованы обнаруженные ранее (РЖХим, 1956, 64806) различия с данными работы (Fuson R. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 2935) по исследованию р-ции между ацетофеноном (I) и CH_2O в присутствии K_2CO_3. Воспроизведение ранее описанных условий (см. первую ссылку) показало, что при этой р-ции образуется не 5-бензоил-*м*-диоксан (II), а 1,3-диметокси-2-бензоилпропан (III) [как II, так и III при действии HCl (к-ты) превращаются в 1,3-дихлор-2-бензоилпропан (IV)]. Фракционированием продуктов р-ции I и CH_2O на колонке в 14 теор. тарелок выделен чистый III, т. кип. 104°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5139, d_4^{20} 1,0710. III превращен в IV; семикарбазон (СК) IV, т. пл. 117,5—117,9°. При действии на IV CH_3ONa в CH_3OH при ~20° образуется III с выходом 76,2%; кроме III выделен также 1-метокси-2-бензоилпропен (V), т. кип. 80°/0,15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5353, d_4^{20} 1,0635; при нагревании (50°) образуется также V. III получается при проведении р-ции I с параформом в присутствии CH_3ONa в CH_3OH (при 20°. 165 час.), выход (на вошедший в р-цию I) 20,2%. При взаимодействии 10 молей I и 10 молей параформа в 2400 *г* абс. C_2H_5OH в присутствии 13,5 *г* K_2CO_3 получали обратно 59,2% I, а также: а) 1-фенил-3-этоксипропанон-1 (VI), выход 4,6%, т. кип. 80°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5199, d_4^{20} 1,0335; СК VI, т. пл. 133,7—134,3° (из 10% водн. сп.); б) 1-фенилпропанол-3-он-1 (VII), т. кип. 93°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5390—1,5423; СК VII, т. пл. 160,2—161,0°, и в) 1,3-диэтокси-2-бензоилпропан (VIII), выход 5,3%, т. кип. 107°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5001, d_4^{20} 1,0244; СК VIII, т. пл. 125,3—125,5° (из 30%-ного водн. сп.). При действии конц. HCl (к-ты) на VIII образуется IV, выход 91%. т. пл. 54,3—54,7°. Авторы считают, что р-ция I с CH_2O идет так, что сначала I отщепляет H^+. затем происходит нуклеофильное присоединение CH_2O с образованием VII, причем VII находится в равновесии с VI. Отщепление H^+ от VI с последующим взаимодействием карбониевого иона с CH_2O и дегидратацией в V с присоединением остатка спирта приводит к образованию III или VIII. Приведены максимумы УФ-спектров II, III, V, VI и VIII и кривые для III и V. В. Антонов

71568. **Метод получения диэтиленовых кетонов: 1,1,5,5-тетраарилпентадиен-1,4-оны-3. Ходкевич, Кадьо** (Méthode de préparation de cétones diéthyléniques: tetra-aryl-1.1.5.5-pentadiene-1.4 ones-3. Chodkiewicz Wladyslaw, Cadiot Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2092—2094 (франц.)

Описан синтез $RR^1C(OH)CH_2C{\equiv}CH$ (I) и $RR^1C(OH)$-$CH_2C{\equiv}CC(OH)R^2R^3$ (II). II превращены далее в $RR^1C{=}CHCOCH{=}CR^2R^3$ (III). В разработанный ранее (см. РЖХим, 1957, 71586) метод получения III внесены уточнения, позволившие повысить выходы. Конденсацией $BrCH_2C{\equiv}CH$ с ароматич. кетонами (АК) в присутствии Al по описанному способу (РЖХим, 1957, 57552) получают I (R = R' = C_6H_5), т. пл. 64°, и I [R = R' = *o*-C_6H_4—C_6H_4-*o* (бифенилен (БФ)], т. пл. 103°, с выходами ~ 80%. I и АК в присутствии KOH (8 молей на 1 моль I) при ~20° в течение 15—120 мин. дают II (кристаллизация из CCl_4-циклогексана). 0,5 *M* р-р II в смеси диоксана-тетрагидрофурана (10 : 1), содержащей 10% конц. H_2SO_4, оставляют на 12 час. при ~ 20°; обработкой разб. спиртом выделяют III, которые кристаллизуют из CCl_4-циклогексана. Получены следующие II и III (перечисляются R, R^1, R^2, R^3, выход в % и т. пл. в °C II, выход в % и т. пл. в °C III): C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, 96, 120, 98, 154: C_6H_5, C_6H_5, БФ, 93, 122, 79, 174; C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5, *n*-BrC_6H_4, не кристаллизуется, 97*, 150; C_6H_5, C_6H_5, *n*-BrC_6H_4, *n*-BrC_6H_4, 93, 122, 95, 160; C_6H_5, C_6H_5, *n*-$CH_3OC_6H_4$, *n*-$CH_3OC_6H_4$, не кристаллизуется, 17*, 144; БФ, C_6H_5, C_6H_5, 97, 164, 96, 174; БФ, не кристаллизуется, 65*, 242; БФ, C_6H_5, β-$C_{10}H_7$, не кристаллизуется, 75*, 115; выходы, отмеченные знаком *, вычислены по отношению к I. П. Аронович

71569. **Превращения окиси симм. фенилциклогексилэтилена и отвечающего ей симм. фенилциклогексилэтиленгликоля. Большухин А. И., Орлова А. Н.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 651—656

1-фенил-2-циклогексилэтиленгликоль (I) и окись 1-фенил-2-циклогексилэтилена (II) под влиянием конц. H_2SO_4 превращаются в бензилциклогексилкетон (III). Последний, очевидно, более устойчив в этих условиях, чем $C_6H_5COCH_2C_6H_{11}$ (IV), что подтверждается также ранее исследованной изомеризацией фенилциклогексилуксусного альдегида (V) в III (см. Ж. общ. химии, 1939, 9, 975). При нагревании с разб. H_2SO_4 I переходит в V, а II дает смесь 90% IV и 10% III. К р-ру 10 *г* 1-фенил-2-циклогексилэтилена в 20 *мл* $CHCl_3$ приливают за 30 мин. при охлаждении 632 *мл* р-ра C_6H_5COOOH в $CHCl_3$, содержащего 1 *г* активного O, через 10 дней промывают разб. р-ром NaOH и водой и перегонкой выделяют II, выход 66,4%, т. кип. 140—141°/6 *мм*, d_0^0 1,0302. d_4^{20} 1,0159, $n^{20}D$ 1,5232. Нагревают 50 мин. при 160—180° 3 *г* II с кусочком пемзы, смоченной 60%-ной H_2SO_4, разбавляют эфиром и промывают р-ром соды. получают смесь III и IV, выход 47%, т. кип. 137—139°/5 *мм*: из 1 *г* смеси выделяют 0,94 *г* семикарбазона (СК) IV, т. пл. 191—192°, и 0,1 *г* СК III, т. пл. 139—140°. Приливают 4 *г* II за 15 мин. к 15 *мл* конц. H_2SO_4 при —15°, оставляют на 20 мин. при —15°, выливают на лед и эфиром извлекают III, выход 42,5%, т. кип. 138—139°/5 *мм*. При изомеризации II, кроме III и IV, образуются также полимеры. 4 *г* II и 23 *мл* разб. HCl (1 : 10) взбалтывают 24 часа при ~ 20°, фильтруют и получают I, выход 37%, т. пл. 95—96°. В 10 *мл* конц. H_2SO_4 вносят при —12° за 20 мин. 1,3 *г* I, через 45 мин. выливают на лед, оставляют на 18 час. при ~ 20°, извлекают эфиром и отгоняют с паром, выделяют 26% III (в виде СК) и 0,3 *г* полимеров. 3,8 *г* I и 40 *мл* 25%-ной H_2SO_4 перемешивают 11 час. при 125—130° в атмосфере CO_2 и отгоняют с паром, получают V с выходом 67%, т. кип. 158—160°/12 *мм*, и 0,6 *г* полимерных продуктов. П. Аронович

71570. **Избирательное металлирование боковой цепи дурил-*о*-толилкетона. Фьюсон, Хамман, Джонс** (Selective side chain metalation of duryl *o*-tolyl ketone. Fuson Reynold C., Hammann William C., Jones Paul R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 928—931 (англ.)

При действии *н*-C_4H_9Li (I) на дурил-*о*-толилкетон (II) образуется *о*-$LiCH_2C_6H_4COD$ (III; D — дурил), что доказывает подвижность H-атомов в *о*-CH_3-группе, вызванную понижением электронной плотности у ортоположений II. Обработкой III CO_2 получена *о*-дуроилфенилуксусная к-та (IV), а после продувания O_2 через р-р III выделен 2.2'-дидуроилдибензил (V). К 10 *г* тонкоизмельченного Mg прибавляют за 1,5 часа р-р 80 *г* броммезитилена в 120 *мл* эфира, кипятят 1,5 часа, охлаждают и при 10° прибавляют за 1 час р-р 26,8 *г* фталида в 100 *мл* C_6H_6, перемешивают 1 час, разлагают р-ром NH_4Cl и выделяют *о*-мезитоилбензиловый спирт, т. пл. 87—89° (из циклогексана); ацетат, т. пл. 106,5—108° (из сп.). Таким же путем из бромдурола получают *о*-$HOCH_2C_6H_4COD$ (VI), выход 70%, т. пл. 135,5—139° (из циклогексана). В р-р 29,5 *г* VI в 200 *мл*

XUM

CH_2Cl_2 пропускают при охлаждении 8,5 г HBr (газа) и через 1,5 часа выливают в воду, выделяют *о*-$BrCH_2$-C_6H_4COD (**VII**), выход 59%, т. пл. 144,5—148,5° (из циклогексана). К р-ру 0,4 г CH_3ONa в 25 мл CH_3OH прибавляют при охлаждении 1 г **VII**, оставляют на сутки при ~20°, кипятят 2 часа и добавлением 50 мл воды осаждают *о*-дуроилбензилметиловый эфир, выход 30%, т. пл. 101—109° (возгонкой при 95°/0,5 мм). К р-ру 5,1 г **II** в 50 мл эфира прибавляют за 30 мин. при —30° р-р 0,02 моля **I** в 25 мл эфира, перемешивают 1 час, пропускают CO_2, разлагают разб. H_2SO_4 и эфирный р-р обрабатывают 5%-ным р-ром соды; из эфирного р-ра выделяют два в-ва, являющиеся, вероятно, бутильными производными **II**; подкислением содового р-ра осаждают **IV**, выход 17%, т. пл. 206—208,5° (из сп.); этиловый эфир, т. пл. 151—153° (из сп.). Смесь 2,8 г **VII**, 1 г NaCN, 10 мл воды и 60 мл спирта кипятят 5 час., разбавляют водой и извлекают эфиром нитрил **IV** с выходом 74%, т. пл. 128,5—130° (из CH_3OH). При омылении нитрила **IV** NaOH получают амид **IV**, выход 42%, т. пл. 206—207,5° (из сп.). Омылением амида получают **IV**. Через кипящий р-р **III**, полученный как описано выше, пропускают 1.5 часа O_2, разлагают разб. H_2SO_4 и выделяют **V**, выход 7,4%, т. пл. 323,5—325,5° (из $HCON(CH_3)_2$). К 6 мл 0,086 н. эфирного р-ра **I** быстро прибавляют при —30° р-р 1,5 г **VII** в 20 мл толуола и 20 мл эфира, через 1 мин. выливают на твердую CO_2, разлагают разб. H_2SO_4 и фильтрованием выделяют **V** с выходом 12%. Приведены ИК-спектры полученных в-в. П. Аронович

71571. Поведение опиановой кислоты в присутствии декарбоксилирующих и дезалкилирующих агентов. Беке, Сантаи (Az opiánsav viselkedése dekarboxilező és dezalkilező ágensekkel szemben. Beke Dénes, Szántay Csaba), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 8, 267—270 (венг.; рез. нем.)

Во изменение способа (Weijlard J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2070) анил опиановой к-ты (**I** к-та) получали, растворяя 50 г **I** в 600 мл горячей воды и прибавляя по каплям 23 г анилина; смесь перемешивали 15 мин. при 90° и отфильтровывали анил, выход 99,5%. Добавлением **I** к спирт. р-ру анила 3,4-диметоксибензальдегида получали анил **I**, выход 95%. В спирт. р-ре **I** имеет место равновесие таутомерных форм, что подтверждается получением при каталитич. гидрогенизации как спирт., так и щел. р-ров **I** одного и того же продукта — 6,7-диметокси-2-фенилфтальимидин с т. пл. 137—138°. Для получения 3-окси-4-метокси-2-карбоксибензальдегида (**II**) 4 г **I** кипятят 30 мин. с 20 мл водн. р-ра HBr (*d* 1,38). Р-р выпаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в 20 мл горячей воды, подщелачивают $NaHCO_3$, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют, остаток нагревают с 5 мл воды и отфильтровывают 0,2 г изованилина (**III**), т. пл. 110—113°; из маточного р-ра выделяют 0,5 г 3,4-диоксибензальдегида (**IV**), т. пл. 145—148°. Из щел. р-ра через 2 дня на холоду получена Na-соль **II**, подкислением выделена **II**·$2{,}5H_2O$, выход 64%, т. пл. 65—66°; **II**, т. пл. 155—156°. Из маточного р-ра Na-соли **II** через 2 дня выделено 0,32 г неочищ. **I**, т. пл. 138—140°, а из фильтрата после упарки получено 0,3 г 3,4-диокси-2-карбоксибензальдегида, т. пл. 170—171°. При попытках получения **III** из анила **II** происходит сильное осмоление, выход **III** 25%; **III** получен также кипячением 24 часа 0,5 г безводн. **II** с 10 мл воды или 10 мл 5%-ной HCl, выход **III** соответственно 40 и 65%, т. пл. 113—114°, а также обработкой 50 г **I** 50 мл воды (200°, 8 час., 25 ат) с последующим растворением продукта в горячей воде и добавлением р-ра $NaHCO_3$, выход **III** 43,2%. При обработке 3 г **I** 4,5 г хлоргидрата пиридина (200°, 5 мин.) **III** получен с выходом 60%. Если р-цию вести в течение 40 мин., продукт после охлаждения растворить в 15 мл воды, экстрагировать эфиром, то после отгонки эфира получают **IV**, выход 84%, т. пл. 152—154° (из 10%-ного сп. + толуол).

Г. Юдкович

71572. Реакции окиси углерода при высокой температуре. I. Новый синтез производных фталевого ангидрида. Причард (Reactions of carbon monoxide at high temperature. I. A new synthesis of phthalic anhydrides. Prichard W. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6137—6139 (англ.)

Взаимодействие 0,25 моля C_6H_5Br (I) с CO (100 ат, 275°, 2 часа) в присутствии 0,125 моля соды (или Na_3PO_4) и 2,5 г $Ni(CO)_4$ в 120 г толуола приводит к образованию смеси $(C_6H_5CO)_2O$ (**II**) (выход 0,003 моля), фталевой к-ты (**III**) (выход 0,003 моля), фталевого ангидрида (**IV**) (выход 0,092 моля) и C_6H_6 (выход 0,089 моля). Аналогично **I** протекает р-ция CO с C_6H_5Cl (325°). Р-ция *n*-$ClC_6H_4CH_3$ (Na_2CO_3, 325°) с CO приводит к 4-метилпроизводному **IV** (**IVa**), выход 20%, т. пл. 88,5—89° (при гидролизе **IVa** образуется 4-метилпроизводное **III**, т. пл. 152—153°); с *о*-$BrC_6H_4CH_3$ (Na_3PO_4, 325°) — 3-метилпроизводному **IV**, выход 45%, т. пл. 115—116°; с *n*-$BrC_6H_4C_6H_5$ (Na_2CO_3, 275°) — 4-фенилпроизводному **IV**, выход 36%, т. пл. 141—142°, и с α-хлорнафталином (Na_2CO_3, 325°) — нафталевой к-ты, выход 4%, т. пл. 272—275°. Скелетный Ni или $NiCl_2$ действуют аналогично $Ni(CO)_4$, тогда как в присутствии $Fe(CO)_5$ или $Co(CO)_4$ р-ция не идет, а при замене соды или Na_3PO_4 на $Ca_3(PO_4)_2$ или NaF образуются следы **IV**. В отсутствие разбавителя р-ция течет с сильным саморазогревом (т-ра > 400°), сопровождается осмолом и снижением отношения **IV** : **II** с 15 : 1 до 1 : 1. Промежуточное образование **II** подтверждается присутствием в реакционной смеси C_6H_6 в кол-ве, эквивалентном **II**, а также образованием **IV** (выход 10,1 г) и C_6H_6 (выход 3,4 г) при взаимодействии 25 г **II** с CO (100 ат, 325°, 2 часа) в присутствии 5 г $Ni(CO)_4$ в 100 г толуола. Аналогично **II** из 78 г анисового ангидрида в 20 г C_6H_6 образуется 4-метоксипроизводное **IV** (выход 43 г, т. пл. 94—95°; при гидролизе дает к-ту, (т. пл. 171—172°) и анизол, выход 20 г. CO, по-видимому, является реагентом р-ции, так как в ее отсутствие р-ция **II** с $Ni(CO)_4$ не идет, а при взаимодействии **II**, меченного C^{14} в обоих CO-группах, с CO в присутствии $Ni(CO)_4$ образуется **IV**, имеющий радиоактивность (РА), равную РА регенерировавшегося **II**, причем РА как **IV**, так и **II** уменьшается по сравнению с РА исходного **II** до величины, соответствующей полному обмену между CO-группами **II** и CO. Вопрос о времени этого обмена (до, после или во время превращения **II** в **IV**) не выяснен. Аналогично **II** из 8 г N,N-дибензоиланилина (**V**) (200 г толуола, 200 ат CO) получен N-фенилфталимид (выход 3,6 г, т. пл. 203° (из хлф.-CH_3OH)) в смеси с обратным **V**, а из эквимолярной смеси C_6H_5CN и C_6H_5COOH (325°, CO, $Ni(CO)_4$) образуется фталимид. Получить дикетогидринден из $(C_6H_5CO)_2CH_2$ в условиях, аналогичных **V**, не удалось.

В. Зарецкий

71573. Синтез *n*-ди-*н*-пропилсульфамидобензойной кислоты. Даль-Монте-Казони (Sulla sintesi dell' acido *p*-di-*n*-propilsulfamidobenzoico. Dal Monte Casoni Felice), Boll. chim. farmac., 1956, **95**, № 7, 287—290 (итал.; рез. англ.)

Описаны 2 новых метода синтеза 4-(*н*-C_3H_7)$_2NSO_2$-C_6H_4COOH (**I**). 1-й метод является сокращенным видоизменением описанного способа (РЖХим, 1954, 42931). 10 г 4-$CH_3C_6H_4SO_3H$ окислены р-ром 18,5 г $KMnO_4$ и 4 г KOH в 200 мл воды (70°, 1 час, затем 90—95°, 1 час) в 4-$HOCOC_6H_4SO_3K$ (**II**); р-цией 15 г **II** и 40 г $ClSO_2OH$ (25°, 12 час.) синтезирована 4-HOCO-$C_6H_4SO_2Cl$ (**III**); (*н*-C_3H_7)$_2NH$ (**IV**) получен нагреванием 55 г C_3H_7Br с р-ром 15 г NH_3 в 100 мл абс. сп.

(120°, 12 час.), т. кип. 109°; **I** синтезирована из **III** и **IV**. 2-й метод. 4-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ получен по известному методу (см. ссылку выше) и переведен в 4-$CH_3C_6H_4$-SO_2NH_2, окислением 25 *г* последнего $KMnO_4$ (10 *г*) в водн. р-ре в присутствии 35 *г* $MgSO_4$ (80°, 4 часа, затем 95°, 1,5 часа) получают 4-$HOCOC_6H_4SO_2NH_2$ (**V**), выход 25 *г*, т. пл. 270°; **I** синтезируют р-цией между C_3H_7Br (30 *г*) и 20 *г* **V** в присутствии 8,5 *г* KOH (70°, 6 час.) с последующим нагреванием с 60 *мл* спирта (35 час.), выход 10 *г*, т. пл. 198°. А. Сергеев

71574. 1,2,2-триарилэтилены, замещенные высшими алкильными группами. Бы у Хой, Сыёнг (1,2,2-triarylethylenes substituted with higher alkyl groups. Buu-Hoi Hg. Ph., Xuong N. D.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 3, 302—304 (англ.)

Ряд замещ. триарилэтиленов, обладающих малой эстрогенной активностью, приготовлен для биологич. испытаний. При действии $C_6H_5CH_2MgCl$ на *n*-*н*-амил-(**I**) и *n*-*н*-гексил-(**II**) бензофеноны получены соответственно 1,2-дифенил-2-(4-*н*-амилфенил)-этилен (**III**) и 1,2-дифенил-2-(4-*н*-гексилфенил)-этилен (**IV**), бромирование которых дало 1-бром-1,2-дифенил-2-(4-*н*-амилфенил)-этилен (**V**) и 1-бром-1,2-дифенил-2-(4-*н*-гексилфенил)-этилен (**VI**). При действии бензилцианида (**VII**) на 4-этилбензофенон (**VIII**) получаются две стереоизомерные формы 1,2-дифенил-2-(4-этилфенил)-акрилонитрила (**IX**), в то время как действие 2,5-диметилбензилцианида (**X**) на **VIII** приводит к одной форме 1-(2,5-диметилфенил)-2-фенил-2-(4-этилфенил)-акрилонитрила (**XI**). Аналогично 4-изопропилбензофенон (**XII**) и *n*-бромбензилцианид (**XIII**) дают один 1-(4-бромфенил)-2-фенил-2-(4-изопропилфенил)-акрилонитрил (**XIV**). Конденсацией 2-хлор-4′-фенилбензофенона (**XV**) с **XIII** получен 1-(4-бромфенил)-2-(2-хлорфенил)-2-(4-ксенил)-акрилонитрил (**XVI**), а конденсация **XV** с *n*-хлорбензилцианидом (**XVII**) привела к 1-(4-хлорфенил-2-(2-хлорфенил)-2-(4-ксенил)-акрилонитрилу (**XVIII**). К р-ру 23 *г* *н*-амилбензола и 32 *г* C_6H_5COCl в 200 *мл* CS_2 прибавляют понемногу 36 *г* $AlCl_3$ и оставляют на 12 час. при 20°. После разложения льдом и перегонки получают 23 *г* **I**, т. кип. 232°/18 *мм*, $n^{23}D$ 1,5708; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 160° (из сп.). Аналогично из 65 *г* *н*-гексилбензола получают 83 *г* **II**, т. кип. 239—240°/18 *мм*, $n^{24}D$ 1,5621; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 154° (из сп.). К охлажд. р-ру $C_6H_5CH_2MgCl$ (из 3 *г* Mg и 12 *г* C_6H_5-CH_2Cl) в безводн. эфире прибавляют 15 *г* **I**, кипятят 10 мин., разлагают разб. H_2SO_4 и остаток после отгонки эфира кипятят 5 мин. с HCOOH. Разлагают водой и извлекают бензолом **III**, выход 17 *г*, т. кип. 271—272°/25 *мм*, $n^{22}D$ 1,6233. Аналогично из 26 *г* **II** получают 30 *г* **IV**, т. кип. 280—281°/20 *мм*, $n^{24}D$ 1,6109. К р-ру 6,5 *г* **III** в 30 *мл* сухого $CHCl_3$ прибавляют р-р 3,2 *г* Br_2 в 20 *мл* $CHCl_3$ и нагревают 2 часа при 50—60°, получают 6 *г* **V**, т. пл. 100° (из CH_3COOH, сп.). Аналогично из **IV** получают **VI**, т. пл. 93° (из сп.). К р-ру 12 *г* **VII** в 250 *мл* безводн. эфира прибавляют по-немногу 8 *г* $NaNH_2$, кипятят 15 мин., охлаждают, прибавляют по-немногу 25 *г* **VIII** и кипятят еще 6 час. После разложения льдом и подкисления полученный продукт перегоняют и фракцию 275°/18 *мм* кристаллизуют из CH_3COOH, получают 9 *г* первого изомера **IX**, т. пл. 130°; из маточного р-ра выделяют 1 *г* второго изомера **IX**, т. пл. 111° (из CH_3COOH). Аналогично из 5 *г* **VIII** и 5,5 *г* **X** получают 3,5 *г* **XI**, т. кип. 280°/15 *мм*, т. пл. 138° (из CH_3COOH). Из 9 *г* **XII** и 9,5 *г* **XIII** получают **XIV**, т. кип. 298—300°/13 *мм*, т. пл. 148° (из CH_3COOH). Из 8 *г* **XV** и 8 *г* **XIII** получают **XVI**, т. пл. 210°, а из 10 *г* **XV** и 9 *г* **XVII** получают **XVIII**, т. кип. 325—328°/13 *мм* т. пл. 201° (из CH_3COOH). В. Беликов

71575. Кислотное расщепление некоторых замещенных трибензоилметанов. Гатри, Рабджон (Acid cleavage of some substituted tribenzoylmethanes. Guthrie J. L., Rabjohn Norman), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 460—461 (англ.)

Изучен эффект пара-заместителей на гидролиз 4-R-$C_6H_4COCH(COC_6H_5)_2$ (**I**), где R = NO_2 (**Ia**), Cl (**Iб**) или CH_3O (**Iв**) под действием CH_3COOH и CHOOH. При р-ции с CH_3COOH образуются C_6H_5COOH (**II**), 4-R-C_6H_4COOH (**III**), $(C_6H_5CO)_2CH_2$ (**IV**) и 4-R-$C_6H_4COCH_2COC_6H_4$ (**V**). Гидролиз **I** под действием HCOOH дает различные результаты: в отдельных случаях вместо ожидаемых **IV** или **V** получается смесь 1,1,3,3-тетрабензоилпропанов. **I** получают в соответствии с ранее описанным методом (Claisen, Liebigs Ann. Chem., 1896, **291**, 90) из 4-R-C_6H_4COCl и **IV**. **Iб** получен в виде смеси енола и кетоформы, т. пл. 189—204° (из бзл.+ петр. эф.). 0,015 моля **I**, 150 *мл* лед. CH_3COOH и несколько *мл* воды кипятят 2 часа, выливают в 1 *л* воды, осадок размешивают с р-ром $NaHCO_3$ для растворения **II** и **III**, р-р подкисляют, несколько раз экстрагируют эфиром, из экстракта выделяют смесь **II** и **III**, которую разделяют дробной кристаллизацией из воды; смесь **IV** и **V** разделяют дробной кристаллизацией из CH_3OH. Приводятся **I**, выход в % **II**, **III**, **IV** и **V**: **Ia**, 14, 83, 80, 16; **Iб**, 57, 39, 35, 60; **Iв**, 81, 18, 16, 81. В. Скородумов

71576. Нитрование 2-нитро-4-хлорбензойной кислоты. Гольдштейн, Шаф (Nitration de l'acide nitro-2-chloro-4-benzoïque. Goldstein Henri, Schaaf Eugène), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 369—372 (франц.)

Нитрованием 2-NO_2-4-ClC_6H_3COOH (**I**) получены 2,5-(**II**) и 2,3-$(NO_2)_2$-4-ClC_6H_2COOH (**III**). С целью определения положения второй NO_2-группы **II** и **III** превращены (конц. NH_4OH) в соответствующие 2-NH_2-производные (**IIa**, **IIIa**), из которых гидрированием получены соответственно 2,5-(**IV**) и 2,3-$(NH_2)_2C_6H_3COOH$ (**V**); при декарбоксилировании **IV** и **V** дают соответственно *n*- и *o*-фенилендиамин. 2-NO_2-группа в **II** и **III** легко замещается и на C_6H_5NH-группу. При обработке **II** KOH в CH_3OH образуется 2-CH_3O-5-NO_2-4-ClC_6H_2COOH (**VI**) и немного 2,4-$(CH_3O)_2$-5-$NO_2C_6H_2$-COOH (**VII**); в тех же условиях **III** дает 2,3-$(NO_2)_2$-4-$CH_3OC_6H_2COOH$. 35 *г* **I** нагревают (40 мин., 130°) с 44 *мл* конц. HNO_3 (*d* 1,52) и 220 *мл* конц. H_2SO_4, выливают на лед, фильтруют, осадок обрабатывают разб. Na_2CO_3, фильтрат упаривают, отфильтровывают Na-соль **II** (**IIб**) с примесью Na-соли **III**, от которой освобождаются перекристаллизацией из спирта + *изо*-C_3H_7OH (1 : 3); осадок растворяют в воде, конц. HCl осаждают 40 *г* **II**, т. пл. 176—177° (из сп.); спирт. маточный р-р упаривают досуха, соединяют с осадком, выпавшим при подкислении фильтрата от **IIб**, и после многократной экстракции C_6H_6 освобождают от примеси **II** полученный **III**, выход 6,5 *г*, т. пл. 212,5° (из водн. сп.). Приведены последовательно т. пл. в °С метиловых эфиров **II** и **III** (из водн. CH_3OH); этиловых эфиров **II** и **III**; выходы в % и т. пл. в °С амидов **II** и **III** (из сп.); выходы в % и т. пл. в °С анилидов **II** и **III** (из сп.): 77, 100; 80, 104; 79, 215, 98, 201; 76, 230, 91, 231. Нагревают 1 *г* **II** (3 часа, 100°) в запаянной трубке с 10 *мл* 34%-ного NH_4OH, через несколько часов (охлаждение) отфильтровывают NH_4-соль, которую растворяют в воде, р-р горячим подкисляют HCl и выделяют **IIa**, выход 0,43 *г*, т. пл. 235° (разл.; из разб. CH_3COOH). Из 2 *г* **III** аналогично получают **IIIa**, т. пл. 201—202° (из разб. CH_3COOH). 0,2 *г* **IIa** в 25 *мл* CH_3OH и 10 *мл* 10%-ного KOH в CH_3OH гидрируют (20°) в присутствии 1 *г* $Pd/CaCO_3$; фильтруют, упаривают, остаток растворяют в воде, подкисляют H_2SO_4 и центрифугируют сульфат **IV**, из которого кипячением с 2 н. CH_3COONa выделяют 0,09 *г* **IV**. Нагревают 2 часа на водяной бане 1 *г* **II**, 0,5 *г* K_2CO_3 в 8 *мл*

XUM

$C_6H_5NH_2$, добавляют воду, отгоняют избыток $C_6H_5NH_2$ и отделяют K-соль; подкислением выделяют 1,47 *г* 5-NO_2-4-Cl-2-$C_6H_5NHC_6H_2COOH$, т. пл. 228—232° (разл.; из разб. сп. и $CCl_4 + C_5H_{11}OH$). Аналогично получают 3-NO_2-4-Cl-2-$C_6H_5NHC_6H_2COOH$, т. пл. 189—190° (разл.; из бзл.). 10 *г* **II** кипятят 1 час со 140 *мл* 5%-ного KOH в CH_3OH, упаривают, подкислением р-ра выделяют 4,5 *г* **VI**, т. пл. 160° (из воды); упариванием маточного р-ра с последующим подкислением (pH 4) водн. р-ра осадка выделено 0,9 *г* **VII**. Все т-ры плавления исправлены. Г. Крюкова

71577. Нитраниловая кислота — реактив для определения алкалоидов. Боргвардт (Die Nitranilsäure — ein weiteres Reagens zur Bestimmung von Alkaloiden. Borgwardt G.), Pharmazie, 1956, **11**, № 5, 337—339 (нем.)

Синтезирована нитраниловая к-та (I) (3,6-динитро-2,5-диоксибензохинон-1,4) — новый реактив для осаждения и идентификации алкалоидов. 20 *г* гидрохинона, 46 *г* $(CH_3CO)_2O$ и несколько капель конц. H_2SO_4 нагревают 2 часа до 130—140°, получают гидрохинондиацетат (II), т. пл. 121° (из сп.). 20 *г* **II** растворяют в 10 *мл* охлажд. дымящей HNO_3 ($\leqslant 0°$), добавляют еще 90 *мл* HNO_3 ($\leqslant 5°$) и за 3 часа 80 *мл* конц. H_2SO_4, смесь перемешивают еще 1 час и оставляют на $\sim$12 час. (охлаждение); добавляют 10-кратный объем льда и отфильтровывают **I**, выход 15,2 *г*. Р. Хаунина

71578. Изучение канцерогенных веществ. II. Хроматографирование на бумаге *п*-аминобензола и его N-метильных производных. Фукуи, Инамото, Нагата, Китано (發癌性化合物に關する 究. 第2報. *p*-アミノアゾベンゼンおよびそのN-メチル誘導體のペーパークロマトグラフイー. 福井謙一, 稻本善昭, 永田親義, 北野尚男), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 183—186 (японск.)

Исследовано разделение тройной смеси *п*-аминобензола (I), *п*-метиламиноазобензола (II) и *п*-диметиламиноазобензола (III) хроматографированием на бумаге в водн. р-рах различных конц-ий алифатич. спиртов, галоидо-, амино-, циано-, окси- и алкокси-β-замещ. этанола, в водн. ацетоне, CH_3CN, тетрагидрофуране (IV), диоксане, морфолине, пиперидине и пиридине. На бумагу № 50 2 × 40 *см* при 26° наносят 1×10^{-3} *мл* р-ра (1 γ в-ва) и проявляют через 3—15 час. Сильнее всего R_f **I**, **II** и **III** различаются в 60%-ном спирте, 67%-ном этилцеллосольве, 75%-ном ацетоне, 75%-ном **IV**, 80%-ном диоксане и 86%-ном пиридине. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 63484. Н. Швецов

71579. Продукты конденсации фенолов с альдегидами. XIX, XX. Первичные кристаллические продукты, получаемые в присутствии аммиака как катализатора (4, 5). Соно, Такахаси (フェノールとアルデヒドとの縮合生成物に關する研究. 第19,20報. アンモニアを促進劑とする初期結晶生成物について. その4.5. 庄野唯衛, 高橋秋水), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 8, 569—571; 571—573 (японск.)

XIX. Три-(2-оксибензил)-амин (I), т. пл. 161, полученный из первичных продуктов р-ции C_6H_5OH (II) и CH_2O (III) (см. сообщение XVIII, РЖХим, 1956, 78098), не реагирует ни с **II**, ни с **III**, но катализирует образование смол из **II** и **III**. Величина энергии активации каталитич. р-ции оказалась равной 13,1 *ккал/моль*, близкой к таковой при использовании NH_3 в качестве катализатора. Изучены изменения кол-в α-(3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазинил-3)-*о*-крезола (IV), т. пл. 138, и *бис*-(2-оксибензил)-амина (V), т. пл. 168°, во время протекания р-ции между **II** и **III** при 35—70° 48 час.; найдено, что **IV** превращается в **V** и затем в **I**. Изучена хроматография **I**, **IV** и **V**.

XX. При помощи двухмерной хроматографии на бумаге изучаются некоторые р-ции **I**, **IV**, **V** и N-(2-оксибензилиден)-2-оксибензиламина [т. пл. 178,2—178,5°, получен из 2-оксибензиламина (VI) и салицилальдегида]. При р-ции **I** с **II** или другими фенолами при 155° 20 час. образуются в-ва, содержание N, в то время как **I**, **IV**, **V** или **VI** дают 2-оксифенил-4-оксифенилметан, игольчатые кристаллы с т. пл. 119—120,5°.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 9, 6649. Katsuya Inouye

71580. Аналоги мескалина. VII. 3,4,5-триметил-β-фенетиламин. Бенингтон, Морин, Кларк (Mescaline analogs. VII. 3,4,5-trimethyl-β-phenethylamine. Benington F., Morin R. D., Clark Leland C., Jr), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 3, 332—333 (англ.)

Синтезирован 3,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2CH_2CH_2NH_2$ (I), исходя из 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2COCH_3$ (II), через 3,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2COCH_3$ (III), 3,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2CH_2CONC_4H_8S$ (IV), 3,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2CH_2COOH$ (V) и 3,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2CH_2CONH_2$ (VI). **II** получают действием $(CH_3CO)_2O$ на мезитилен в присутствии $AlCl_3$ в CS_2, выход 88%, т. кип. 109—111°/9 *мм*. 71 *г* **II** и 116 *г* безводн. $AlCl_3$ нагревают 1,5 часа при 170°, получают **III**, выход 80%, т. кип. 135—140°/12 *мм*. 48,6 *г* **III**, 39 *г* HNC_4H_8O и 14,4 *г* S кипятят 12 час., теплую массу выливают в 175 *мл* горячего спирта, по охлаждении получают **IV**, выход 79%, т. пл. 123—124° (из сп.). 51 *г* **IV**, 110 *мл* CH_3COOH, 16 *мл* H_2SO_4 и 25 *мл* воды кипятят 5 час., сливают с небольшого кол-ва смолы в 850 *мл* воды, осадок промывают водой, нагревают его в 225 *мл* 5%-ного NaOH, фильтрат подкисляют разб. HCl, выход **V** 88%, т. пл. 125—126° (из бзл. + петр. эф.). Смесь 21,3 *г* **V** и 25 *г* PCl_5 по окончании бурной р-ции нагревают 10 мин. при $\sim$100°, $POCl_3$ отгоняют в вакууме, остаток прибавляют постепенно к 100 *мл* охлажд. льдом конц. NH_3, выход **VI** 85%, т. пл. 183—184° (из бзл. + сп.). К 8,6 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира прибавляют 10 *г* **VI** в 600 *мл* кипящего C_6H_6, добавляя C_6H_6 для получения р-ра, кипятят 22 часа, приливают воду и 10%-ную H_2SO_4, осадок нагревают с конц. HCl до растворения, выход хлоргидрата **I** 89%, т. пл. 249—250 (из CH_3OH + этилацетат). Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 60698. В. Скородумов

71581. Реакция 1-алкенилизоцианатов с аминами. 1. Реакция изопропенилизоцианата с аминами. Ивакура, Судзуки (1-アルケニルイソシアナートとアミンとの反應について. 第1報. イソプロペニルイソシアナートとアミンとの反應. 岩倉 男, 鈴木勇), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 64—67 (японск.)

В зависимости от условий р-ции $CH_2{=}C(CH_3)NCO$ с *п*-фенетидином (I) образуются разные конечные продукты. При введении бензольного р-ра **I** (0,8 *г*) в охлажд. р-р избытка **II** (2,7 *г*) в 10 *мл* C_6H_6 получена с выходом 70% фенетилмочевина (III), т. пл. 174—175° (из воды); при добавлении бензольного р-ра **II** (0,9 *г*) к р-ру избытка **I** (1,1 *г*) в безводн. C_6H_6 (10 *мл*) при 5° получено 0,9 *г* N-*п*-фенетил-N′-изопропенилмочевины (IV), т. пл. 102—103°; при проведении р-ции между эквимолярными кол-вами **I** и **II** в эфирном р-ре при $\sim$20° получен *п*-$C_2H_5OC_6H_4N(CONHC(CH_3){=}CH_2)_2$ (V), т. пл. 146,5—147°, и **III**. При действии бензольного р-ра **II** на **IV** образуется с выходом 75% **III**; аналогично при действии на **IV** анилина (VI) также образуется **III**, выход 83%. Из этих превращений очевидно, что при р-ции **I** с **II** первоначально образуется **IV**, который при дальнейшем действии **I** превращается в **V**, а при действии аминов (**II** или **VI**) в **III**. Аналогично **IV** из 0,8 *г* $CH_3CH{=}CHNCO$ (VII) и **VI** получено 1,2 *г*

N-фенил-N′-пропенилмочевины (**VIII**), т. пл. 150—151° (из безводн. бзл.); из 0,8 *г* **VII** и **II** — 1,5 *г* N-*п*-фенетил-N′-пропенилмочевины, т. пл. 195—196° (из сп.); из $CH_2{=}CHNCO$ (**IX**) и **II** — N-*п*-фенетил-N′-винилмочевина (**X**), выход 72%, т. пл. 155—157° (из 80%-ного сп.); из **IX** и *п*-толуидина (**XI**) — N-*п*-толил-N′-винилмочевина, выход 87%, т. пл. 171—173°; из $(CH_3)_2C{=}CHNCO$ (**XII**) и **II** в эфире — N-*п*-фенетил-N′-(β,β-диметилвинил)-мочевина, выход 76%, т. пл. 142—143° (из 40%-ного сп.); из **XII** и **VI** в эфире — N-фенил-N′-(β,β-диметилвинил)-мочевина, выход 68%, т. пл. 186—187°; из **XII** и **XI** — N-*п*-толил-N′-(β,β-диметилвинил)-мочевина, выход 70%, т. пл. 188—189°. **VIII** и **X** не изменяются при действии **VI** или **II**. К 24 *г* NaN_3 в 150 *мл* безводн. анизола добавляют при 15° по каплям 26 *г* $CH_2{=}C(CH_3)COCl$, перемешивают 24 часа, добавляют еще 8 *г* NaN_3, перемешивают 48 час., фильтрат медленно нагревают до 50—60°, через 2,5 часа получают **I**, выход 80%, т. кип. 38°/320 *мм*, аналогично получены (даны в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): **VII**, 24, 37—42/260; **IX**, 44, 36/700; **XII** [$(CH_3)_2C{=}CHCOCl$ вводят при 50°, затем нагревают 10 час. при 70°], —, 40—41/105.

Л. Яновская

71582. О сложных эфирах *п*-нитробензоилуксусной и *п*-аминобензоилуксусной кислот и о некоторых их производных. Коль, Мила, Паскуаль (Acerca de los esteres *p*-nitrobenzoilacetico y *p*-aminobenzoilacetico, y algunos de sus derivados. Coll Carlos, Milá Agustín, Pascual José), An. Real soc. esp. fis. y quim., 1956, **B52**, № 12, 701—706 (исп.; рез. англ.)

Синтезированы *п*-NO_2-(**I**) и *п*-$NH_2C_6H_4COCH_2CONHC_6H_5$ (**II**). Взбалтыванием *п*-$NO_2C_6H_4COCH_2COOC_2H_5$ (**III**) или *п*-$NO_2C_6H_4COCH(COCH_3)COOC_2H_5$ (**IV**) с р-ром $CuSO_4$ и CH_3COONa получают Cu-производные **III** и **IV** (ср. Pascual J., An. Real soc. esp. fis. y quim., 1929, **27**, 668). 0,084 моля **III**, 36 *мл* толуола и 6 капель NC_5H_5 нагревают при 140—145°, добавляя за 1 час 15 мин. 0,072 моля $C_6H_5NH_2$ (**V**) и 4 капли NC_5H_5 в 16 *мл* толуола и при одновременной отгонке равного объема р-рителя, нагревают 2 часа, получают **I**, выход 62%, т. пл. 159—160° (из сп.); из толуольного маточного р-ра кипячением с 6,7 *г* **V** получают *п*-$NO_2C_6H_4C(NHC_6H_5){=}CHCONHC_6H_5$ (**VI**). 0,0018 моля **I**, 0,0027 моля **V**, 2 *мл* толуола и 1 каплю NC_5H_5 кипятят 2 часа, получают **VI**, т. пл. 170,9—172,1° (испр.; из сп.). К 0,022 моля **I** в 60 *мл* спирта медленно прибавляют 0,084 моля $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 19 *мл* конц. HCl, нагревают при ~100° до полного растворения, через ~24 часа осадок промывают спиртом, р-ром винной к-ты, в 2 н. Na_2CO_3, Na_2CO_3 и водой, получают **II**, выход 55,3, т. пл. 167—168°; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 193,9° (разл.). 0,002 моля **II** и 5 *г* 73%-ной HCOOH (*d* 1,174) кипятят до растворения, получают $HCONHC_6H_4COCH_2CONHC_6H_5$, выход 0,4 *г*, т. пл. 207,3—208,2° (испр.; из сп.). Аналогично из 0,002 моля **II** и 0,031 моля $(CH_3CO)_2O$ получают $CH_3CONHC_6H_4COCH_2CONHC_6H_5$, выход 0,4 *г*, т. пл. 205,8—206,5 (разл.; испр.; из сп.). 0,0022 моля C_6H_5COCl (**VII**) при охлаждении смешивают с 0,002 моля **II** в 3 *мл* NC_5H_5, выдерживают 24 часа при ~20°, выливают в смесь разб. H_2SO_4 и льда, получают $C_6H_5CONHC_6H_4COCH_2CONHC_6H_5$ (**VIII**), выход 0,52 *г*, т. пл. 222,6—223,4° (разл.; испр.; из сп.). При охлаждении льдом к 0,06 моля **III** в 210 *мл* спирта прибавляют 0,222 моля $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 0,63 моля конц. HCl и 90 *мл* спирта, через 4 часа выпаривают в вакууме при 40°, остаток нейтрализуют 2 н. Na_2CO_3, обрабатывают щел. р-ром винной к-ты в Na_2CO_3, получают *п*-$NH_2C_6H_4COCH_2COOC_2H_5$ (**IX**), выход 9,4 *г*, т. пл. 83,5—85° (из эф.-петр. эф.). Экстракцией эфиром тартратного маточного р-ра получают *п*-$NH_2C_6H_4COCH_3$, т. пл. 99—103° (из петр. эф.); ацетильное производное, т. пл. 166—167°; бензоильное производное, т. пл. 201—202°. 0,0022 моля CH_3COCl при охлаждении прибавляют к 0,002 моля **IX** в 3 *мл* NC_5H_5, через ~24 часа выливают в 15 *г* льда и 1,5 *мл* конц. H_2SO_4, получают *п*-$CH_3CONHC_6H_4COCH_2COOC_2H_5$, выход 0,47 *г*, т. пл. 97,1—99,1° (испр.; из эф. или воды). 0,0055 моля **VII** при охлаждении прибавляют к 0,005 моля **IX** в 6 *мл* NC_5H_5, через ~24 часа выливают в лед с 40%-ной H_2SO_4, получают *п*-$C_6H_5CONHC_6H_4COCH_2COOC_2H_5$ (**X**), выход 1,5 *г*, т. пл. 139,9—140,9° (испр.). Применением избытка **VII** получают *п*-$C_6H_5CONHC_6H_4C(COOC_6H_5){=}CHCOOC_2H_5$ (**XI**), т. пл. 182—183°. 0,00078 моля **X**, 0,00071 моля **V**, 6 *мл* ксилола и 1 каплю NC_5H_5 обрабатывают, как при получении $CH_3COCH_2CONHC_6H_5$ (см. Fierz — David H. E., Blangey L., «Grundlegende Operationen der Farbenchemie», Springer Verlag, Viena, 1943, 137), с отгонкой образующегося спирта, получают **VIII**. К 0,00124 моля **X** в 3,5 *мл* NC_5H_5 прибавляют 0,0027 моля **VII**, через 24 часа выливают в 15 *г* льда и 1,5 *мл* конц. H_2SO_4, получают **XI**, выход 0,4 *г*, т. пл. 184,5—185,1° (испр.; из сп.). 0,00024 моля **XI**, 3 *мл* спирта и 0,4 *мл* конц. HCl нагревают 1 час 45 мин. при ~100°, через 24 часа из фильтрата выделяют 0,01 *г* *п*-$C_6H_5CONHC_6H_5COCH_3$, т. пл. 200°. 0,0036 моля *м*-$NO_2C_6H_4NH_2$ диазотируют 0,0039 моля $NaNO_2$ и 1,1 *мл* HCl (*d* 1,16), прибавляют 0,55 *г* CH_3COONa в 1 *мл* воды и 0,3 *мл* 50%-ной CH_3COOH, смесь по каплям приливают к 25 *мл* р-ра из 0,0035 моля **I** в 1,8 *мл* 2 н. NaOH и 0,7 *мл* спирта в воде, получают *п*-$NO_2C_6H_4COCH(N_2C_6H_4NO_2$-*м*$)CONHC_6H_5$, т. пл. 241—241,5° (из толуола).

В. Скородумов

71583. Изучение ацилирования по Фриделю — Крафтсу. Часть II. Ацилирование ацетотолуидидов и ацетанилидов. Мехта, Сача, Пател (Studies in Friedel — Crafts' acylation. Part II. Acylation of acetotoluidides and acetanilide. Mehta V. K., Sacha M. J. Miss, Patel S. R.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 12, 867—870 (англ.)

В продолжение ранее начатых работ (см. часть I, РЖХим, 1956, 71687) проведено ацетилирование ацетанилидов (АД): $C_6H_5NHCOCH_3$ (**I**), 3-$CH_3C_6H_4NHCOCH_3$ (**II**) и 4-$CH_3C_6H_4NHCOCH_3$ (**III**) действием различных RCOCl по Фриделю — Крафтсу; в случае **I** и **II** наблюдается пара-ориентация по отношению к NH-группе, в случае **III** конденсация не происходит. 10 *г* CH_3COCl порциями прибавляют к охлаждаемой льдом смеси 10 *г* **II** и 30 *г* $AlCl_3$, стоит 30 мин. при ~20°, нагревают при ~100° 2 часа, разлагают льдом и HCl, получают 2-CH_3-4-$CH_3CONHC_6H_3COCH_3$ (**IV**), выход 5,5 *г*, т. пл. 138—139° (из воды). Гидролизом **IV** (избыток разб. HCl, ~100°) получают 2-CH_3-4-$NH_2C_6H_3COCH_3$ (**V**), т. пл. 95—96°. **IV** окисляют $KMnO_4$, получают 2-CH_3-4-$CH_3CONHC_6H_3COOH$, т. пл. 222°. Диазометодом **V** превращают в 2-CH_3-4-$HOC_6H_3COCH_3$, т. пл. 130—131°. В описанных выше условиях из C_6H_5COCl (**VI**) и **II** после гидролиза продукта р-ции получают 2-CH_3-4-$NH_2C_6H_3COC_6H_5$ (**VII**), выход 10 *г*, т. пл. 141°; ацетильное производное (АЦ) **VII**, т. пл. 128—129°. Аналогично получают (приводятся в-во, исходные в-ва, выход (из 10 *г* АД) в *г*, т. пл. в °С, р-ритель перекристаллизации): 2-CH_3-4-$NH_2C_6H_3COC_6H_4Cl$-2′, **II**, 2-ClC_6H_4COCl, 4, 98—100, вода; 2-CH_3-4-$NH_2C_6H_3COC_6H_4NO_2$-4′, **II**, 4-$NO_2C_6H_4COCl$ (**VIII**), 7, 149—152, C_6H_6 [АЦ, т. пл. 159—161° (из ацетона и бзл.-эф.)]; 4-$NH_2C_6H_4COC_6H_5$, **I**, **VI**, 1, 124, вода; 4-$CH_3CONHC_6H_4COC_6H_4Cl$-2′ (**IX**), **I**, 4-ClC_6H_4COCl, 4, 145—147, вода; 4-$CH_3CONHC_6H_4COC_6H_4NO_2$-4′ (**X**), **I**, **VIII**, 5, 194—195, ацетон и бензин + эфир. Из **IX** гидролизом получают 4-$NH_2C_6H_4COC_6H_4Cl$-2′, т. пл. 112° (из воды); бензоиль-

XUM

ное производное (БП), т. пл. 132—134° (из ацетона и бзн. + эф.), а из X получают 4-$NH_2C_6H_4COC_6H_4NO_2$-4', т. пл. 180—181° (из ацетона); БП, т. пл. 199—200° (из ацетона и бзн. + эф.).
В. Скородумов

71584. О 1,2-диалкоксиэтенах. VII. Реакции 1,2-дихлор-1,2-диэтоксиэтана и 1-хлор-1,2-диэтоксиэтена. Баганц, Пфлуг (Über 1.2-Dialkoxy-äthene, VII. Reaktionen mit 1.2-Dichlor-1.2-diäthoxy-äthan und 1-Chlor-1.2-diäthoxy-äthen. Baganz Horst, Pflug Joachim), Chem. Ber., 1957, **90**, № 3, 386—390 (нем.)

При взаимодействии 1,2-дихлор-1,2диэтоксиэтана (I) и анилина (II) образуется $(C_6H_5NH)_2CHCH(NHC_6H_5)_2$ (III), вероятно, через стадию 1,2-диэтокси-1,2-дианилиноэтана, который переходит с отщеплением спирта в $C_6H_5N{=}CHCH{=}NC_6H_5$; последний, присоединяя 2 моля II, превращается в III. По хим. свойствам III подобен ацеталям. При р-ции I с CuCN образуется $C_2H_5OCH{=}C(OC_2H_5)CN$ (IV). 1-хлор-1,2-диэтоксиэтен (V) присоединяет фенол (VI) и с отщеплением C_2H_5Cl образует $C_2H_5OCH_2COOC_6H_5$ (VII). При действии C_6H_5COOH V дает $C_2H_5OCH_2COOC_2H_5$ (VIII) и C_6H_5COCl. К 0,16 моля II в 50 *мл* эфира прибавляют постепенно при 0—3° 0,026 моля I в 5 *мл* эфира, перемешивают 1 час, прибавляют 280 *мл* насыщ. р-ра соды, фильтруют, промывают осадок III водой и эфиром, выход III 95%, т. пл. 102—103° (разл.). При р-ции 1,2-дихлор-1,2-дибутоксиэтана с II также получают III. 0,0025 моля III гидрируют в CH_3OH со скелетным Ni и обрабатывают дополнительно 2 *г* Na, выделяют дианилиноэтан, т. пл. ~60°. 5 *г* III нагревают в 20 *мл* ксилола 1 час при 80°, получают анил дианилиноацетальдегида, выход 12—20% по весу, т. пл. 148° (из ксилола). К 0,074 моля III прибавляют 75 *мл* безводн. HCN, через 12 час. приливают воду и отфильтровывают дианилиноакрилонитрил, т. пл. 151—152° (из сп.). 0,21 моля I и 0,42 моля CuCN нагревают ~20 мин. при ~80°, отгоняют HCN и перегонкой выделяют IV, выход 66%, т. кип. 102—103°/13,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,4480, d_4^{23} 0,966. Нагревают 0,13 моля V с 0,13 моля VI 4 часа при 110°; через ~ 12 час. наступает внезапное разогревание с выделением C_2H_5Cl; получают VII с выходом 13,5 *г*, т. кип. 127—135°/19 *мм*. Нагреванием 0,13 моля V с 0,13 моля C_6H_5COOH при 90° и последующей перегонкой выделяют VIII, выход 73%. Из 0,06 моля V и 0,06 моля салициловой к-ты в тех же условиях получают 4,7 *г* VIII. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 58088.
П. Аронович

71585. Новые этилениминопроизводные в ряду хинонов. Марксер (Neue Äthylenimin-Derivate in der Chinonreihe. Marxer A.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 502—507 (нем.; рез. англ.)

Найдено, что 2,6-диметоксибензохинон (I) не реагирует с этиленимином (II), в то время как 3,5-дибром-2,6-диметоксибензохинон (III) легко заменяет CH_3O-группы на этилениминогруппы, что объясняется авторами индукционным влиянием Br-атома, а также стерич. факторами. При действии 1,88 *г-атома* Br_2 на 0,38 моля I в 300 *мл* $CHCl_3$ (4 часа, 20°) получали III, выход 120 *г*, т. пл. 176—178°. 0,2 моля III в 600 *мл* диоксана смешивали с 0,42 моля II и 0,44 моля триэтиламина в 100 *мл* диоксана при 30° и выдерживали 7 час. при 20°. Выход 3,5-дибром-2,6-*бис*-этилениминобензохинона (IV) 60 *г*, т. пл. 173° (взрыв). Br-атомы в IV легко заменяются на OAlk- и SAlk-группы. 0,15 моля IV смешивали с р-ром 0,435 моля Na в 400 *мл* абс. спирта при 10—13° и выдерживали 7 час. Выделяли 2,6-бисэтиленимино-3,5-диэтоксибензохинон, выход 21 *г*, т. пл. 118—120°. Аналогично получали следующие бензохиноны (приведены заместители, т. пл. в °С): 2,6-*бис*-этиленимино-3,5-ди-(этилтио)-, 86—89; 2,6-*бис*-(2-метилэтиленимино)-3,5-диметокси-, 80; 2,6-*бис*-(2-метилэтиленимино)-3,5-диэтокси-, 93. С целью синтеза 2,5-*бис*-ациламинопроизводных 3,6-*бис*-этилениминобензохинона (V) получены (см. Fieser L. F., Martin E. L., J. Amer. Chem. Soc., 1935, **57**, 1844) следующие 2,5-*бис*-ациламино-3,6 дихлорбензохиноны (VIa—в) (приведены ациламиногруппа, т. пл. в °С): **а**, CH_3CONH, —; **б**, CH_3CH_2CONH, 253; **в**, $CH_3CH_2CH_2CONH$, 251—252. Конденсацией VIa—в с II и 2-метилэтиленимином в условиях, описанных при синтезе IV, получали следующие V (приведены ациламиногруппа, т. пл. в °С): CH_3CONH, 203; CH_3CH_2CONH, 213; $CH_3CH_2CH_2CONH$, 214; а также следующие 2,5-*бис*-ациламино-3,6 *бис*-(2-метилэтиленимино) бензохиноны (обозначения те же): CH_3CONH, 199—202; CH_3CH_2CONH, 209. Полученные этилениминобензохиноны проявляют высокую канцеролитич. активность в опытах на животных.
В. Антонов

71586. Метод синтеза двунепредельных кетонов: 1,1-диарил-5,5-дифенилпентадиен-1,4-она-3. Ходкевич, Кадьо (Méthode de préparation de cétones diéthyléniques: diaryl-1.1 diphényl-5.5 pentadiène-1.4 one-3. Chodkiewicz Wladyslaw, Cadiot Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 23, 1890—1892 (франц.)

Конденсацией 1,1-дифенилэтиленмагнийбромида с диарилакрилонитрилом ($RR'C{=}CHCN$) (I) в эфирном р-ре получены кетимины $RR'C{=}CHC({=}NH)CH{=}C(C_6H_5)_2$ (IIa—в). II устойчивы в кислой и щел. среде, их гидролиз до соответствующих кетонов (IIIa—в) осуществлен многодневным хроматографированием II в р-ре C_6H_6 (1 *л/моль*) на Al_2O_3 (4 *кг/моль*) с последующим вымыванием III смесью эфира C_6H_6. Приведены II и III соответственно (R,R', выход в %, т. разл. в °С, $\lambda_{макс}$ *мμ*); C_6H_5, C_6H_5, **IIa**, 59, 130, 298, **IIIa**, 88, 154, 310; *n*-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, **IIб**, 53, 109, 290, **IIIб**, 93, 138, 305; *n*-BrC_6H_4, *n*-BrC_6H_4, **IIв**, 60, 167, 299, **IIIв**, 94, 160, 305. Флуоренилиденацетонитрил, взаимодействуя с I в эфирном р-ре, дает лишь немного соответствующего II, образуя, главным образом, 1,1-бифенилен-4,4-дифенилбутадиен, т. разл. 188°. При проведении р-ции в тетрагидрофуране выделен 1,1,4,4-дифениленбутадиен, т. разл. 412°. Рассматриваются возможные пути течения р-ции.
И. Леви

71587. Строение амфенона В и родственных амфенонов. Бенце, Аллен (Structure of amphenone B and related amphenones. Bencze W. L., Allen M. J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 3, 352—353 (англ.)

Доказывается строение амфенона В как $CH_3COC(CH_3)(C_6H_4NH_2\text{-}4)_2\cdot 2HCl$ (I). При замене NH_2-групп на Cl получается $(4\text{-}Cl\text{-}C_6H_4)_2C(CH_3)COCH_3$ (II), выход 73%, т. пл. 58—60°. II при окислении NaOCl дает $(4\text{-}ClC_6H_4)_2C(CH_3)COOH$, т. пл. 160—161°. Оксим I (выход 90%, т. пл. 220—222°) подвергают перегруппировке по Бекману, нагревая его 15 мин. при 120° в полифосфорной к-те, выход $(4\text{-}H_2NC_6H_4)_2C{=}CH_2$ (III) 70%, т. пл. 170—172°. Заменой NH_2-групп на Cl превращают III в $(4\text{-}ClC_6H_4)_2C{=}CH_2$, т. пл. 84—85°. Строение I подтверждается также йодоформной р-цией, приводящей к CHJ_3, выход 20—25%. УФ-спектр I показывает отсутствие бензоильной CO-группы. Сравнением УФ-спектров пинаконов, полученных перегруппировкой $[C_2H_5C(OH)(C_6H_4NH_2\text{-}4)]_2$ и $[CH_3C(OH)(C_6H_4NH_2\text{-}4)]_2$, показывает, что эти пинаконы должны иметь структуру $C_2H_5COC(C_6H_4NH_2\text{-}4)_2C_2H_5$ и $CH_3COC(C_6H_4NH_2\text{-}4)_2CH_3$.
В. Скородумов

71588. Алкилирование ароматических аминов спиртами с применением скелетного никеля в качестве

катализатора. Горына, Черный (Über die katalytische Alkylierung von aromatischen Aminen durch Alkohole in Gegenwart von Raney — Nickel. Horyna J., Černý O.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 4, 906—911 (нем.; рез. русск.)
См. РЖХим, 1957, 30567.

71589. Сульфонфталеины. II. Получение и свойства пирогаллолсульфонфталеина (пирогаллоловый красный), нового хелатометрического индикатора. Водак, Леминтер (Sulfonphthaleine. II. Darstellung und Eigenschaften von Pyrogallolsulfonphthalein (Pyrogallolrot) eines neuen chelatometrischen Indikators. Vodak Z., Leminger O.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 6, 1522—1527 (нем.; рез. русск.)
См. РЖХим, 1957, 26819.

71590. Местные анестетики. II. Сульфониевые соли. Протива М., Шимак В., Гах В., Экснер О., Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 4, 810—816 (русск.; рез. нем.)
См. РЖХим, 1957, 26840.

71591. Основания Шиффа — производные 4,4′-диаминодифенилсульфоксида и 4,4′-диаминодифенилсульфона. Бьу Хой, Лок, Сыёнг (Sur les bases de Schiff dérivées du diamino-4,4 diphénylsulfoxyde et de la diamino-4,4′ diphénylsulfone. Buu-Hoï N. P., Loc T. B., Xuong N. D.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1710—1713 (франц.)

С целью изучения химиотерапевтич. свойств ряда дианилов 4,4′-диаминодифенилсульфона (I) и соответствующего сульфоксида (II) изучен их синтез, причем внесены многочисленные поправки в данные других авторов. Дианилы получены р-цией 2 молей альдегида с р-ром 1 моля I или II в спирт. р-ре, выход 75—90%, или в изобутаноле (III) с лучшими выходом и чистотой; перечисляются исходный альдегид, т. пл. производного I в °C (р-ритель), т. пл. производного II в °C (р-ритель): бензальдегид, 232 (из III), 203 (из сп.); α-тиофенальдегид, 232 (из сп.), 203 (из сп.); коричный альдегид, 236 (из III), 209 (из III); *о*-хлорбензальдегид, 163 (из сп.), 163 (из сп.); пиперональ, 232 (из III), 218 (из III); анисовый альдегид, 234 (из III), 207 (из III); *о*-ванилаль, 229 (из III), 239 (из III); 5-бензилсалициловый альдегид, 215 (из III), 206 (из III); 3,5-дийодсалициловый альдегид, 286 (разл.; из изоамилового сп.), 292 (из *о*-дихлорбензола); салициловый альдегид, —, 248 (из III); *n*-хлорбензальдегид, —, 206 (из III); 3-формилпирен, —, 241 (из бзл.).
А. Сергеев

71592. Улучшенный метод синтеза *n*-алкиламино-*n′*-аминодифенилсульфидов, сульфоокисей и сульфонов. Тандан, Чаттерджи, Ананд (An improved method for the synthesis of p-alkylamino-p′-aminodiphenyl sulphides, sulphoxides and sulphones. Tandan J. K., Chatterjee S. K., Anand Nitya), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 8, B419—B422 (англ.)

Синтезированы сульфоны общей ф-лы *n,n′*-$RNHC_6H_4SO_2C_6H_4NHR'$ (I) путем восстановительного алкилирования альдегидами и кетонами или каталитич. над скелетным Ni (II). Метод пригоден также для синтеза сульфидов, которые можно окислить в сульфоокиси. 0,07 моля I [$R = H$, $R' = CH_3CO$ (**Ia**)], 0,64 моля CH_3CHO, 4 *г* плавленого CH_3COONa, 5,6 *г* II и 150 *мл* абс. спирта встряхивают 2—3 часа при 60—70° в атмосфере H_2 (∼4,2 *ат*), разбавляют спиртом, кипятят, фильтруют, упаривают и получают I [$R = C_2H_5$, $R' = CH_3CO$ (**Iб**)], выход 94%, т. пл. 184—185° (из сп.). Аналогично получены I ($R' = CH_3CO$) (приводятся R, выход в % и т. пл. в °C): *н*-C_4H_9 (**Iв**), 93, 205—207; *изо*-C_4H_9 (**Iг**), 94, 185; *н*-C_8H_{17} (**Iд**), 84, 172; **Ia—д** при гидролизе 15%-ной HCl дают соответствующие I ($R' = H$). В тех же условиях *n,n′*-$NH_2C_6H_4SC_6H_4NHCOCH_3$ дает N-изобутилпроизводное, выход 53,85%, т. пл. 136° (из разб. сп.), превращаемое гидролизом в *n,n′*-*изо*-$C_4H_9NHC_6H_4SC_6H_4NH_2$, т. пл. 174°. К 0,05 моля $C_{12}H_{25}NH_2$ в 50 *мл* абс. спирта приливают по каплям при 0° 4 *г* C_4H_9CHO, затем добавляют 1,5 *г* II и гидрируют (∼20°, 4,12 *ат* H_2, 8—10 час.), фильтруют, упаривают, остаток растворяют в эфире и получают *н*-$C_4H_9NHC_{12}H_{25}$, выход 36% т. кип. 136—139°/2 *мм*, и $(C_{12}H_{25})_2NH$, выход 3,8%, т. кип. 225°/3 *мм*. 0,01 моля **Ia**, 20 *мл* абс. спирта, 8 *мл* лед. CH_3COOH, 0,06 моля ацетона и 1,5 *г* II встряхивают 4 часа при 70° (4,12 *ат* H_2) и получают I (R = *изо*-C_3H_7, $R' = CH_3CO$), выход 72%, т. пл. 143° (из сп.), который при гидролизе дает I (R = *изо*-C_3H_7, $R' = H$), т. пл. 147°. Аналогично из 0,005 моля **Ia** получают (при 85°) I (R = *втор*-C_4H_7, $R' = CH_3CO$), выход 1,55 *г*, т. пл. 187—188° (из сп.); продукт гидролиза, т. пл. 144—145°. **Iб** получают также при кипячении 0,52 *г* **Ia** с 15 *мл* спирта и 4 *г* II (выход 59,6%) или в тех же условиях из 0,56 *г* *n,n′*-$NO_2C_6H_4SO_2C_6H_4NHCOCH_3$, выход 59,3%. Аналогично из *n,n′*-$NO_2C_6H_4SO_2C_6H_4NH_2$ получают I ($R = R' = C_2H_5$), выход 40,2%, т. пл. 176°.
Т. Амбруш

71593. Связь между химическим строением и сладким вкусом. Дальнейшие изостеры и производные дульцина. Рунти (Rapporti fra constituzione chimica e sapore dolce.— Ulteriori isosteri e derivati della dulcina. Runti Carlo), Ann. chimica, 1956, 46, № 10, 731—741 (итал.)

Продолжено исследование ряда изостеров, винилогов и других аналогов дульцина (I) (см. РЖХим, 1957, 22952). *n*-$C_2H_5OC_6H_4NHCONHNH_2$ (II) синтезирован р-цией 9 *г* I с 24 *мл* 42%-ного р-ра $N_2H_4 \cdot H_2O$ (∼100°, 16 час.), выход 61%; моногидрат, т. пл. 128° (из бзл.); хлоргидрат, т. пл. 214°. При нагревании II с эквимолярным кол-вом карбонильного соединения в спирте (∼80°, 5 мин.— 2 часа) образуются *n*-$C_2H_5OC_6H_4NHCONHN{=}CRR'$, выход 60—80%; перечисляются, R, R′, время р-ции в мин., т. пл. в °C (р-ритель): CH_3, CH_3, 90, 163,5 (сп.); CH_3, C_2H_5 (у автора CH_3, CH_3), 30, 119—120 (сп.); CH_3, *н*-C_9H_{19}, 120, 104,5 (сп.); H, *н*-C_3H_9, 10, 148,5 (сп.); H, C_6H_5, 120, 165 (сп.); H, *n*-OHC_6H_4, 60, 170—171 (вода); H, *n*-$C_2H_5OC_6H_4$, 45, 150 (бзл.); H, *n*-$NO_2C_6H_4$, 15, 205 (диоксан + сп.); H, *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 90, 160—160,5 (сп.); H, 3-CH_3O-4-HOC_6H_3, ∼1, 183 (разб. ацетон); R, $R' = (CH_2)_4$, 5, 161,5 (CH_3OH); R, $R' = (CH_2)_5$, ∼1, 168 (сп.). *n*-$HOC_6H_4CH{=}NNHCSNHNH_2$ (III) получен р-цией эквимолярных кол-в тиокарбогидразида (IV) и *n*-HOC_6H_4CHO (V) в миним. кол-ве горячей воды (∼30 мин.); выход колич., т. пл. 210—211°. *Бис*-тиокарбогидразон **V** (VI) получен действием 6,1 *г* **V** на 5,2 *г* III в водн. р-ре (∼100°, ∼ 0,5 часа), выход почти колич., моногидрат, т. пл. 206° (из ацетона-петр. эф.). Из *n*-$C_2H_5OC_6CHO$ (VII) получен *бис*-тиокарбогидразон **VIII** действием горячего р-ра 15 *г* **VII** в спирте на р-р 5,3 *г* **IV** в миним. кол-ве горячего спирта, выход колич., т. пл. 197,5—198,5° (из ацетона+эф.). *n*-Аминобензгидразон **VI (VII)** получен: A) р-цией 2 *г* **VI** в 20 *мл* спирта и 2 *г* *n*-аминобензгидразида в 20 *мл* спирта (∼80°, 15 мин.), т. пл. 217°; B) гидролизом *n*-ацетаминобензгидразона **VI** разб. HCl (1 : 1) (кипячение 25 мин.); C) аналогично гидролизом *n*-N-(*n*-этоксибензилиден)-аминобензгидразона **VI (VIII)**; D) из 0,9 *г* *n*-ацетаминобензгидразида (**IX**) и 0,75 *г* **VI** в 50 *мл* разб. HCl (1 : 1) (кипячение 20 мин.). *n*-Ацетаминобензгидразон **VI** получен из 0,4 *г* **IX** и **1 *г* VI в 200 *мл* разб. CH_3OH (1 : 1) (∼65°, 20 мин.) или** же ацетилированием 1 *г* **VII** 0,35—0,4 *г* CH_3COCl в 35 *мл* безводн. пиридина (0°, 1 час и ∼ 20°, 1 час), выход колич., т. пл. 274° (из сп.). **VIII** синтезирован сплавлением эквимолярных кол-в **VI** и **VII**, выход

XUM

40%, т. пл. 228—229° (из разб. сп.). *n*-$C_2H_5OC_6H_4$-$N(COOC_2H_5)CON(COOC_2H_5)_2$ синтезирована из 4 *г* I и 12 *г* C_2H_5OCOCl (X) (кипячение 20 час.), т. пл. 90—91° (из петр. эф.), или из 1,2 *г* N-1-*n*-этоксифенил-N-2-карбэтоксимочевины и 4 *г* X (кипячение 16 час.). II растворим в воде лучше I, в 150 раз слаще сахарозы; хлоргидрат и другие полученные в-ва не обладают сладким вкусом. А. Сергеев

71594. Связь между химическим строением и сладким вкусом. О некоторых производных «молекулярного удвоения» дульцина. Рунти, Бухер (Rapporti fra costituzione chimica e sapore dolce: su alcuni derivati di «raddoppiamento molecolare» della dulcina. Runti Carlo, Bucher Giuseppe), Ann. chimica, 1956, 46, № 12, 1080—1091 (итал.)

В продолжение прошлых работ (РЖХим, 1957, 22952, 71593) синтезированы $(2\text{-}C_2H_5O\text{-}5\text{-}NH_2CONHC_6H_3)_2CH_2$ (I) и $(3\text{-}C_2H_5O\text{-}6\text{-}NH_2CONHC_6H_3)_2CH_2$ (II) два возможных изомера мол. удвоения дульцина (III). I и II оказались безвкусными, возможно за счет крайне плохой растворимости в воде. Строение I и II подтверждено ИК- и УФ-спектрами. Попытка синтеза II непосредственной конденсацией III с CH_2O в кислой среде не удалась: образовался трудно очищаемый продукт, возможно метиленбисамид. В щел. среде III дает с CH_2O моно- и диметилольные производные, не обладающие вкусом. Смесь 5,4 *г* *n*-нитрофенетола, 96 *г* триоксиметилена и 15 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают (~100°) 30 мин., на другой день выливают в воду, получают *бис*-(2-этокси-5-нитрофенил)-метан (IV), т. пл. 150—151° (из сп.). 6,5 *г* *n*-нитрофенола, 30 *мл* воды, 25 *мл* конц. H_2SO_4, 15 *мл* 35%-ного CH_2O нагревают 6 час. при 60°, выливают в воду, получают 7 *г* *бис*-(2-окси-5-нитрофенил)-метана, т. пл. 230° (разл., из бзл.), этерификация последнего кипячением 6 час. в спирте с C_2H_5J в присутствии 1,5%-ного KOH также дает IV. 1,4 *г* IV восстанавливают (3,5 *г* Sn и 25 *мл* конц. HCl), подщелачивают 2 н. NaOH, извлекают эфиром, выделяют 0,7 *г* *бис*-(2-этокси-5-аминофенил)-метана (V), т. пл. 62°. 0,7 *г* V в 20 *мл* воды обрабатывают стехиометрич. кол-вом HCl или CH_3COOH, добавляют 1 *г* KCNO, в миним. кол-ве воды; при стоянии получают I, т. пл. 200—201° (из воды). К смеси 9 *г* ацетил-*n*-фенетидина, 60 *мл* лед. CH_3COOH, 5 *мл* 35%-ного CH_2O при охлаждении льдом добавляют 15 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают при 100° 8 час., получают *бис*-(3-этокси-6-ацетиламино)-метан (VI), не плавится до 300°. Омылением VI 2 н. NaOH (кипячение 2,5 часа) получают *бис*-(3-этокси-6-аминофенил)-метан, т. разл. 230° (из сп.). VI превращают аналогично V в II, т. разл. 230°. 3 *г* III, 50 *мл* спирта, 3 *мл* 35%-ного CH_2O и 1 *г* соды нагревают (~100°) 8 час., фильтруют р-р горячим, в остатке диметилолдульцин, т. пл. 194—195°; из водн. р-ра выделяется метилолдульцин, т. пл. 125—126° (из воды). Л. Яновская

71595. Исследование продуктов щелочного гидролиза гидразидов N-карбометокси- и N-ацетил-*n*-аминобензолсульфокислоты. Родионов В. М., Федорова А. М., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 21—24

Исследованы продукты щел. гидролиза гидразидов N-карбометокси-(I) и N-ацетил-*n*-аминобензолсульфокислоты (II). Установлено, что при этом образуются N-карбометокси-(III) и N-ацетил-*n*-аминобензолсульфиновые к-ты (IV) соответственно. Гидразиды C_6H_5-(V) *n*-толуол-(VI) и β-нафталинсульфокислот (VII) дают в этих условиях нормальные продукты гидролиза — сульфокислоты. К эфирному р-ру 25 *г* $CH_3COCNHC_6H_4$-SO_2Cl добавляют 100 *г* $NaHCO_3$, а затем при 10—15° приливают 5 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 45 *мл* спирта, перемешивают 2 часа, оставляют на ~12 час. и отделяют I, выход 81%, т. пл. 181—183° (разл.; из сп.). Аналогично получены II, выход 95,5%, VI, выход 78%, т. пл. 112°, и VII, выход 88,1%, т. пл. 136—138°. V получен из $C_6H_5SO_3CH_3$, выход 40,7%, т. пл. 180—192° (из сп.). Для получения VII был синтезирован $C_{10}H_7SO_2Cl$ (20 *г* β-$C_{10}H_7SO_3Na$ и 30 *г* PCl_5 нагревают 2 часа при 105—110° и выливают в воду), выход 76,8%, т. пл. 78—80° (из сп.). 10 *г* I и 50 *мл* 5%-ного р-ра NaOH нагревают на водяной бане до конца выделения газа, фильтруют, р-р подкисляют HCl (к-той) и отделяют III, выход 87,7%, т. пл. 145—148° (из воды). Так же ведет себя в этих условиях II, выход IV 55,1%, т. пл. 148—153° (разл.; из воды). 5 *г* V или VII нагревают с 25 *мл* 5%-ного р-ра NaOH до растворения осадка, р-р подкисляют, добавляют насыщ. р-р NaCl и отделяют $C_6H_5SO_3Na$ или β-$C_{10}H_7SO_3Na$. После гидролиза VI и подкисления р-ра осаждается *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, выход 86,9%, т. пл. 92°. И. Леви

71596. Синтезы в группе эстрогенных гормонов. XI. К химии производных 5-метоксииндапона и 4-метоксииндапона. Новак, Протива (Synthetické pokusy ve skupině estrogenních hormonů. XI. Příspěvek k chemii derivátů 5-methoxyindanonu a 4-methoxyindanonu. Novák Ludvík, Protiva Miroslav), Chem. listy, 1956, 50, № 12, 1995—2003 (чешск.)

Гидрированием *м*-метоксикоричной к-ты над 10%-ной Pd-чернью в спирте получена с 93%-ным выходом *м*-метоксигидрокоричная к-та (I), т. кип. 130—132°/0,1 *мм*, т. пл. 44—46°. Циклизацией неочищ. хлорангидрида (синтезированного из I и из PCl_5 в C_6H_6) при помощи $SnCl_4$ при 0° образуется 5-метоксииндапон (II), выход 72%, т. пл. 106° (из CH_3OH); взаимодействием эфирного р-ра магнийбромфенила с р-ром II в C_6H_6 (сперва охлаждение, затем 1-часовое кипячение) получен 3-фенил-6-метоксииндeн, выход 62%, т. кип. 155—160°/0,1 *мм*. Аналогичной р-цией II с магний-бром-4-метоксифенилом образуется 1-(4-метоксифенил)-5-метоксииндапол (III), т. кип. 165—170°/0,2 *мм*, который был очищен нагреванием с реактивом Жирара Р в CH_3COOH и хроматографированием в C_6H_6-петр. эф. (1 : 1) на Al_2O_3. 2-часовым кипячением II с Zn, $CH_2BrCOOC_2H_5$ и небольшим кол-вом J_2 в C_6H_6 образовался в 50%-ным выходом этиловый эфир 5-метокси-1-инданилиденуксусной к-ты, т. кип. 130—150°/0,3 *мм*, т. пл. 50—51° (из петр. эф.), из которого 4-часовым кипячением со спирт. KOH получена с 85%-ным выходом 5-метокси-1-инданилиденуксусная к-та, т. пл. 192—196° (разл.; из ксилола). Восстановлением ее Na-соли при помощи NaH образуется с 50%-ным выходом 5-метокси-1-инданилуксусная к-та, т. пл. 79° (возгонка; из петр. эф.). Прибавлением 1,4 *г* Li к р-ру 3 *г* II в 200 *мл* эфира и 300 *мл* жидкого NH_3 и постепенным прибавлением по каплям 70 *мл* спирта II восстанавливается до 5-метокси-4,7-дигидроиндапола (IV), который кипячением с 2,4-динитрофенилгидразином в HCl (к-те) и спирте претерпевает гидролиз, дегидратацию и изомеризацию с образованием 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ) гидриндадиен-1(8), 4(9)-она-5, т. пл. 175—176° (из этилацетата) (см. Birch A. J. и др., J. chem. Soc., 1945, 582). Гидрированием кумарина над скелетным Ni при 80°/100 *ат* синтезирован с 90%-ным выходом дигидрокумарин, т. кип. 170°/15 *мм*, который затем переведен (см. РЖХим, 1955, 37283) нагреванием с $AlCl_3$ до 180° с 68%-ным выходом в изомерный 4-оксииндапон (V), т. пл. 230°. Метилированием V получен с 82%-ным выходом 4-метоксииндапон (VI), т. кип. 115—120°/0,5 *мм*, т. пл. 100—102° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 250—251° (из бзл.-пиридина). Попытки получения гидриндандиона-1,4 восстановлением VI при помощи Li или Na и спирта в жидком NH_3 оказались безуспешными. Восстановлением VI при помощи $LiAlH_4$ в эфире получен с выходом 100% 4-метоксииндапол (VII), т. пл. 75—76°

ХИМ

(из петр. эф.). Восстановлением **VII**, аналогично как в случае **IV**, получен при одновременном гидрогенолизе 4-метоксигидриндадиен-4,7 (**VIII**), т. кип. 60—63°/0,1 *мм*, который при нагревании с р-ром 2,4-динитрофенилгидразина в HCl (к-те) и спирте претерпевает гидролиз и изомеризацию, образуя ДНФГ 4,5,6,7-тетрагидроинданона-4 (**IX**), т. пл. 241—242° (из этилацетата). Доказательством того, что при р-ции **VII** → **VIII** имеет место гидрогенолиз, а не дегидратация, является образование 4-метоксииндана (**X**), т. кип. 107°/10 *мм* (71%), при восстановлении **VI** [кипячение 30 час. с амальгамированным Zn в толуоле и HCl (к-те)] и образование **VIII** или **IX** при восстановлении **X** при помощи Li и спирта в жидком NH_3. 1-часовым кипячением анисового альдегида с $CH_2CNCOOC_2H_5$ в спирте в присутствии пиперидина получен с 100%-ным выходом этиловый эфир α-циан-*n*-метоксикоричной к-ты (**XI**), т. пл. 80°. В отличие от литературных данных (Siddiqui R. H., Salah-Ud-Din, J. Indian chem. Soc., 1941, **18**, 635), авторами установлено, что кипячением 2 часа 69,3 *г* **XI** с 22 *г* KCN в 1200 *мл* 90%-ного спирта с последующей отгонкой половины кол-ва спирта, выливанием в воду и извлечением эфиром образуется с 53%-ным выходом не этиловый эфир α,β-дициан-β-(*n*-метоксифенил)-пропионовой к-ты (**XII**), а *n*-метоксифенилсукцинонитрил, т. пл. 70° (из CH_3OH). **XII**, т. пл. 63—64° (из сп.), образуется при нагревании 23,1 *г* **XI**, 10 *г* NaCN с 40 *мл* 50%-ного спирта до получения прозрачного р-ра, разложением смеси HCl (к-той), экстракцией эфиром и упаркой. Омылением 25 *г* **XII** (кипячение 4 часа с 80 *мл* H_2SO_4 и 40 *мл* воды) получена с 85%-ным выходом *n*-метоксифенилянтарная к-та (**XIII**), т. пл. 195° (из водн. CH_3COOH). Попытка циклизации хлорангидрида **XIII** при помощи $SnCl_4$ в C_6H_6 с целью образования желаемого 6-метокси-3-карбоксииданона оказалась безуспешной. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 44668. Antonín Emr

71597. **Синтезы в группе эстрогенных гормонов. XII. γ-Фенил-γ-метоксимасляная кислота. Новак, Протива** (Synthetické pokusy ve skupině estrogenních hormonů. XII. Kyselina γ-fenyl-γ-methoxymáselná. Novák Ludvík, Protiva Miroslav), Chem. listy, 1956, 50, № 12, 2004—2010 (чешск.)

Бромированием 20,8 *г* стирола, 33,6 *г* Br_2 в р-ре 5,2 *г* Na в 150 *мл* спирта получено 23,4 *г* (неочищ.) 2-фенил-2-метоксиэтилбромида (**I**), т. кип. 95—100°/10 *мм*, побочно получен стиролдибромид, т. кип. 105—110°/10 *мм*, т. пл. 71—72°. При кипячении **I** с Na-малоновым эфиром или с его спирт. р-ром вместо ожидаемого алкилирования происходит отщепление галоидоводорода с образованием α-метоксистирола, т. кип. 80—100°/10 *мм*. Омылением $C_6H_5CH(OCH_3)CH(CH_3COOHg)COOCH_3$ (**II**) (кипячение 1 час с 1 н. NaOH) введением H_2S в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ (для удаления Hg) и подкислением получена с 69%-ным выходом $C_6H_5CH(OCH_3)CH_2COOH$ (**III**), т. пл. 97° (из бзл.-петр. эф.). Ее метиловый эфир (**IV**), т. кип. 130°/10 *мм*, синтезирован с 68%-ным выходом из **II** по данным литературы (см. Schrauth W. и др., Ber., 1911, **44**, 1432). Действием 5 *мл* $SOCl_2$ на 9 *г* **III** (на водяной бане) получено 9 *г* неочищ. хлорангидрида **III** (**V**), т. кип. 123—125°/10 *мм*. Основываясь на том, что неочищ. **V** при кипячении с 20%-ным KOH дает коричную к-ту, авторы предполагают, что возникший вначале **V** по большей части претерпевает изомеризацию с образованием $C_6H_5CH(Cl)CH_2COOCH_3$. Неочищ. **V**, полученный из **III** и $SOCl_2$ в эфире, хотя и дает после 10-часового стояния при ~ 20° с эфирным р-ром диазометана 2-фенил-2-метоксиэтилдиазометилкетон, выход 39%, т. пл. 123° (из CH_3OH), однако превратить его р-цией Арндта — Эйстерта в γ-фенил-γ-метоксимасляную к-ту (**VI**) не удалось. Нагреванием 20 *г* **III** с 24,5 *г* PCl_5 в 150 *мл* C_6H_6 на водяной бане получено 11,5 *г* метилового эфира коричной к-ты. Восстановлением **IV** $LiAlH_4$ в эфире получен с 80%-ным выходом 3-фенил-3-метоксипропанол (**VII**), т. кип. 146°/10 *мм*. Из **VII** и $SOCl_2$ в смеси $CHCl_3$ и C_5H_5N получен с 91%ным выходом 3-фенил-3-метоксипропилхлорид, т. кип. 63—65°/0,5 *мм*, который при нагревании 10 час. с CuCN в C_5H_5N до 180° дал с 46%-ным выходом $C_6H_5CH(OCH_3)CH_2CH_2CN$ (**VIII**), т. кип. 83—85°/0,8 *мм*. Кипячением 5,7 *г* **VIII** с 4 *г* KOH в 70 *мл* 80%-ного спирта получено 4,5 *г* **VI**, т. кип. 123—125°/0,5 *мм*; бензилизотиурониевая соль, т. пл. 124° (из сп.-эф.). При попытке циклизовать хлорангидрид, полученный из **VI** и $SOCl_2$ в C_6H_6 при помощи $SnCl_4$ при низкой т-ре, образовался вместо ожидаемого 4-метокситетралона, $C_6H_5CHClCH_2CH_2COOCH_3$, т. кип. 98°/0,3 *мм*. При попытке метоксимеркурирования стирилуксусной к-ты (**IX**) стоянием (~12 час., охлаждение) с $(CH_3COO)_2Hg$ в метанольном р-ре получено в-во с т. пл. 180—182°, которое по всей вероятности представляет собой ацетоксиртутную соль **IX**. Antonín Emr

71598. **О восстановлении нитропроизводных 2,3-диарил- и 2-арил-3-алкилиндонов. Иванов, Алексиев** (Върху редукцията на нитропроизводните на 2,3-диарил- и 2-арил-3-алкилиндоните. Иванов Ч. П., Алексиев Б. В.), Изв. Хим. ин-т, Българ. АН, 1956, 4, 125—141 (болг.; рез. русск., англ.)

Исследовано восстановление нитроиндонов, получаемых прямым нитрованием 2,3-диарил- и 2-арил-3-алкилиндонов (РЖХим, 1955, 450) действием $FeSO_4$ (**I**) в щел. среде (Koelsch C., Chem. Zbl., 1934, **11**, 1775). Этим методом из насыщ. аммиаком р-ра 1 *г* 2-*n*-нитрофенил-3-фенилиндона (**II**) в 350 *мл* спирта и 9 *г* измельченной **I** в 50 *мл* воды (1 час кипячения) получают 2-*n*-аминофенил-3-фенилиндон (**III**), выход 95,4%, т. пл. 186—187° (из эф. и 50%-ного сп.), ацетилированием 0,1 *г* **III** ($(CH_3CO)_2O$, 1 час кипячения) получают 2-*n*-ацетаминофенил-3-фенилиндон, выход 95,6%, т. пл. 185,5—186,5° (из сп.), бензоилированием 0,2 *г* **III** (20 *мл* ацетона, 0,04 *г* Na_2CO_3, 0,094 *г* бензоилхлорида, 1 час кипячения) получают 2-*n*-бензоиламинофенил-3-фенилиндон, выход 92,6%, т. пл. 221—222° (из сп.), нагреванием (2 часа) 0,4 *г* **III**, 0,314 *г* N-ацетилсульфанилхлорида, 0,12 *г* $NaHCO_3$ и 50 *мл* ацетона получают 2-(*n*-N-ацетилсульфанилиламинофенил)-3-фенилиндон (**IV**), выход 71%, т. пл. 269—270° (из сп.), нагреванием (1/2 часа) 0,1 *г* **IV** с 14%-ным р-ром NaOH получают 2-(*n*-сульфанилиламинофенил)-3-фенилиндон, выход 88%, т. пл. 220,5—221,5° (из сп.). Аналогично из 1 *г* 2-*n*-нитрофенил-3-*n*-толилиндона (**V**) получают 2-*n*-аминофенил-3-толилиндон (**VI**), выход 89,1%, т. пл. 193—194° (из эф. и 50%-ного сп.), и его производные: N-ацетил-**VI**, выход 97,3%, т. пл. 164—165 (из сп.); N-бензоил-**VI**, т. пл. 216—217° (из сп.). Из 2-*n*-нитрофенил-3-этилиндона (**VII**) получают 2-*n*-аминофенил-3-этилиндон (**VIII**), выход 89,3%, т. пл. 110—111° (из петр. эф.), и его производные: N-ацетил-**VIII**, выход 91,5%, т. пл. 140—141° (из сп.); N-бензоил-**VIII**, т. пл. 185—186° (из сп.); N-ацетилсульфанилил-**VIII**, выход 81,8%, т. пл. 253—254° (из CH_3OH); N-сульфанил-**VIII**, выход 41%, т. пл. 268—269° (из CH_3OH). При восстановлении **II**, **V** и **VII** наряду с соответствующими аминоиндонами получаются и небольшие кол-ва нейтр. продуктов (НП). Из НП, полученного при восстановлении II, был выделен при помощи хроматографирования на Al_2O_3 *n,n'*-*бис*-[2-(3-фенилиндонил)]-азобензол (**IX**), т. пл. 254—255. Если восстановление **II** проводить в более мягких условиях (уменьшение кол-ва **I** на 50%, 10 мин. кипячения), из НП выделяется *n,n*-*бис*-[2-(3-фенилиндонил)]-азоксибензол, выход 38,5%, т. пл. 225—226° (из ацетона), который при гидрировании **I** дает **IX**. Хроматографиро-

XUM

ванием НП, полученного при восстановлении **V**, был выделен *n,n'-бис*-[2-(3-*n*-толилиндонил)]-азобензол, т. пл. 278—279° (из сп.), а из НП, полученного при восстановлении **VII** — *n,n'-бис*-[2-(3-этилиндонил)]-азобензол, т. пл. 226—227° (из сп.). Восстановление динитрооксигидриндонов в мягких условиях дало те же продукты, как из нитроиндонов. Х. Георгиев

71599. Реакция фенилового эфира 2-метоксинафтойной-1 кислоты с реагентами Гриньяра. Новый путь получения флуоренонов. Фьюсон, Васмундт (The reaction of phenyl 2-methoxy-1-naphthoate with Grignard reagents. A new route to fluorenones. Fuson Reynold C., Wassmundt F. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 20, 5409—5413 (англ.)

Синтезированы производные флуоренона путем циклизации фенилового эфира 2-арилнафтойной-1 к-ты (I); **I** получают заменой OCH_3-группы на арил при р-ции фенилового эфира 2-метоксинафтойной-1 к-ты (II; **IIа** — к-та) с реагентами Гриньяра. 1-бром-2-метоксинафталин (III) получают по ранее описанной методике (Fuson R. C., Chadwick D. H., J. Organ. Chem., 1948, **13**, 484), реакционную смесь выливают в 2,5 *л* ледяной воды, содержащей несколько *г* $Na_2S_2O_3$, выход **III** 94%, т. пл. 85—85,5° (из CH_3OH). К 10,7 *г* Mg, активированного C_4H_9Br, добавляют 94,8 *г* **III** в смеси 300 *мл* эфира и 150 *мл* C_6H_6, кипятят 4 часа, выливают на сухой лед, после гидролиза 10%-ной H_2SO_4 фильтруют (осадок А), водн. слой извлекают эфиром, органич. слой и вытяжки упаривают, остаток вместе с осадком А растирают со 160 *мл* и затем еще с 40 *мл* 10%-ного NaOH, щел. р-ры извлекают эфиром, добавляют разб. H_2SO_4 до начала осаждения, подкисляют 10%-ной H_2SO_4 и получают **IIа**, выход 75%, т. пл. 175,5—176° (разл.; из CH_3OH). К 12,6 *мл* $SOCl_2$ в 40 *мл* C_6H_6 добавляют 30,3 *г* **IIа**, кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, при охлаждении добавляют 15 *г* фенола, после нагревания до ~ 20° добавляют 200 *мл* метилциклогексана и получают **II**, выход 86%, т. пл. 103—103,5° (из циклогексана), при щел. гидролизе **II** дает **IIа** и фенол. 2,78 *г* **II** в 60 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям к р-ру C_6H_5MgBr (из 6,3 *мл* C_6H_5Br и 1,22 *г* Mg в 60 *мл* эфира), кипятят 2,5 часа, перемешивают еще ~ 12 час., выливают на смесь льда и NH_4Cl, органич. слой и эфирные вытяжки перегоняют с паром, остаток обрабатывают эфиром, упаривают и получают **I** (арил — фенил, **Iа**), выход 70%, т. пл. 152,5—153° (из водн. ацетона). Аналогично получают (приводятся: арил в **I**, выход **I** в %, т. пл. в °С из водн. ацетона): нафтил-2 (**Iб**), 57, 120,5—121; нафтил-1 (**Iв**), 148,5—149,5; *о*-толил (**Iг**), 54, 123,5—124; *n*-толил (**Iд**), 63, 119,5—120; бензил (**Iе**), 81, 118,5—119. 193 *мг* **Iа** и 3 *мл* конц. H_2SO_4 выдерживают 2 часа при ~ 20°, выливают на лед, извлекают эфиром и получают 11-хризофлуоренон, выход 79%, т. пл. 132,5—133° (из CH_3OH); оксим, т. пл. 202,5—203° (разл.; из бзл.); полифосфорная к-та (100°, 15 мин. 24 часа) не вызывает циклизации. Остальные **I** циклизуют аналогично (приводятся исходный **I**, получаемое в-во, его выход в % и т. пл. в °С): **Iб**, 13Н-дибензо-[*a,i*]-флуоренон-13, 16, 263,5—266 (из лед. CH_3COOH, в запаянном капилляре); **Iв**, 13Н-дибензо-[*a,g*]-флуоренон-13, 65, 166—166,5 (из этилацетата); **Iг**, 7-метил-11-хризофлуоренон, 74, 145,5—146 (из сп.); оксим, т. пл. 183,5—184° (разл.; из водн. сп.); **Iд**, 9-метил-11-хризофлуоренон, 60, 142—142,5; оксим, т. пл. 177—177,5° (разл.; из водн. сп.); **Iе**, вероятно, бенз-[*a*]-антрацен-12(7Н)-он (**IV**), разлагается при ~ 130°. **IV** нагревают 20 мин. при 160° с 3 *мл* C_6H_5COCl, выливают в воду, осадок обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, нерастворившуюся часть растворяют в эфире, промывают р-ром $NaHCO_3$, упаривают, получают бензоильное производное бенз-[*a*]-антраценола-12, выход 23%, т. пл. 202—203,5°. 79,5 *мг* **Iе** выдерживают 1 час при ~ 20° с 2 *мл* конц. H_2SO_4, выливают на лед, эфирные вытяжки кратковременно сушат, упаривают досуха, к остатку в CH_3COOH добавляют при 50° избыток $Na_2Cr_2O_7$, разлагают CH_3OH, выливают в ледяную воду и получают бенз-[*a*]-антрахинон, выход 47%. Хлорангидрид **IIа**, полученный из 10,11 *г* **IIа** и $SOCl_2$, кипятят 1 час с 3 *мл* абс. CH_3OH, удаляют спирт, получают метиловый эфир **IIа** (**IIб**), выход 73%. 2,16 *г* **IIб** в 60 *мл* C_6H_6 добавляют по каплям к CH_3MgJ (из 1,22 *г* Mg и 3,7 *мл* CH_3J в 60 *мл* эфира), кипятят 3 часа, выливают на лед с NH_4Cl, органич. слой и эфирные экстракты упаривают на холоду и получают диметил-(2-метоксинафтил-1)-карбинол, выход 61%, т. пл. 95—95,5° (из водн. CH_3OH, содержащего каплю конц. NH_4OH). При р-ции **IIа** с CH_3MgJ (кипячение 20 час.) получают 2-оксинафтойную-1 к-ту, выход 80%. Приведены данные ИК-спектров **Iа—е**, всех продуктов циклизации, кроме **IV**, а также **IIб**. Т. Амбруш

71600. Окисление производных флуорена при помощи персульфата калия. Гутман, Бертл, Фентон (The oxidation of fluorene derivatives by potassium persulfate. Gutmann Helmut, R. Burtle Jerome G., Fenton Stuart W.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 8, 866—868 (англ.)

Синтезированы 2-нитрофлуоренон (I) и 2,2'-динитро-9,9'-дифлуорилиден (II) путем окисления 2-нитрофлуорена (III) $K_2S_2O_8$. Образование **II** объясняется конденсацией **I** и **III**. Предполагается, что **III** под влиянием нитрогруппы дает в щел. среде реакционноспособный анион, реагирующий с персульфатом, это подтверждается наличием окраски щел. р-ров **III**, а также тем, что флуорен и 2-ацетиламинофлуорен в аналогичных условиях не окисляется $K_2S_2O_8$. К 0,0142 моля **III** в смеси 300 *мл* C_5H_5N и 25 *мл* воды добавляют 22 *мл* 2,4 н. KOH, затем по каплям приливают 7 час. р-р 0,0144 моля $K_2S_2O_8$ в 150 *мл* воды, через 10 час. (~ 20°) отфильтровывают осадок (А), выход 1,9 *г*, не плавящийся до 300°. Фильтрат упаривают в вакууме до половины объема и получают **I**, выход 0,37 *г* (из маточного р-ра после стояния ~ 12 час. при 4° получают еще 28 *мг* **I**), т. пл. 223° (из лед. CH_3COOH). Осадок А дважды кипятят с C_6H_6 по 0,5 часа, нерастворившуюся часть кипятят 0,5 часа с 55 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и получают **II**, выход 0,19 *г*, т. разл. > 390° (из $HCON(CH_3)_2$), из C_6H_6-экстрактов выделяют (упариванием в вакууме до 5 *мл*, разбавлением водой и хроматографированием полученного осадка в C_6H_6 на Al_2O_3) 13 *мг* **I**. К р-ру 0,0047 моля **III** и 0,0046 моля **I** в 60 *мл* C_5H_5N добавляют 7 *мл* 2,4 н. KOH, через 4 дня при ~ 20° отфильтровывают осадок, экстрагируют C_6H_6 в аппарате Сокслета (12 час.) и получают **II**, выход 0,25 *г*. При окислении **II** в C_5H_5N при помощи $K_2S_2O_8$ в присутствии KOH получают **I**. 0,052 моля **III** в 300 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 3 часа с 0,055 моля Br_2, оставляют на 10 час. при ~ 20°, отфильтровывают 9-бром-**III** (**IV**), выход 4,8 *г*, т. пл. 142—143° (испр.; из сп.), фильтрат упаривают в вакууме до 150 *мл*, осадок (8,3 *г*, т. пл. 110—115°) растворяют в 150 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят 10 час. с 1 *мл* Br_2 и получают 3,5 *г* **IV** в осадке и 1,8 *г* при разбавлении фильтрата водой. Общий выход 67%. Т. Амбруш

71601. Синтез 1,2,4,6-тетраметилнафталина. Бори, Дитрих (Synthèse du tétraméthyl-1,2,4,6 naphtalène. Bory S., M-me, Dietrich P.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 228—229 (франц.)

Описан синтез 1,2,4,6-тетраметилнафталина (**I**): α,β-диметил-β-*n*-толилпропионовая к-та (**II**), т. пл. 131—132° (см. Rupe H. и др., chem. Ber., 1914, **47**, 63), превращена по Арндту — Эйстерту в β-γ-диметил-γ-*n*-толилмасляную к-ту (**III**), циклизованную конц.

H_2SO_4 в 1,2,6-триметил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**IV**), из которого действием CH_3MgJ и дегидрированием образующегося карбинола получен 1,2,4,6-тетраметил-1,2-дигидронафталин (**V**), дегидрированный Se в **I**. Смесь 3,57 *г* **II** в 15 *мл* C_6H_6 и 3,5 *мл* хлористого оксалила (**VI**) оставляют на 18 час., отгоняют C_6H_6 и **VI**, остаток растворяют в 20 *мл* эфира, приливают эфирный р-р CH_2N_2 (из 9 *г* нитрозометилмочевины), через 4 часа отгоняют эфир, остаток растворяют в 30 *мл* диоксана и приливают по каплям к взвеси 3 *г* Ag_2O в р-ре 3,8 *г* $Na_2S_2O_4$ в 130 *мл* воды, смесь нагревают 5,5 часа при 70—80° и выделяют **III**, выход 1,41 *г*, т. кип. 130°/0,05 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,5122. 1,26 *г* **III** и 7 *г* 80%-ной H_2SO_4 нагревают 2 часа при 100—110° и выделяют **IV**, т. кип. 80°/0,05 *мм*, $n^{22}D$ 1,5440; семикарбазон, т. пл. 180—184°. К эфирному р-ру CH_3MgJ (из 0,3 *г* Mg и 1,5 *мл* CH_3J) приливают по каплям 693 *мг* **IV** в 6 *мл* эфира, кипятят 1,5 часа, продукт гидролизуют разб. H_2SO_4, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают смесью C_6H_6-эфир (3 : 1) карбинол, который перегоняют с 15 *мг* β-нафталинсульфокислоты и получают **V**, выход 116 *мг*, т. кип. 70°/0,05 *мм*, $n^{22}D$ 1,5290. 210 *мг* **V** и 280 *мг* Se нагревают 21 час при 250° и извлекают эфиром **I**, выход 151 *мг*, т. пл. 44—45° (из CH_3OH); тринитробензолат, т. пл. 154—157°; стифнат, т. пл. 134—135°; пикрат, т. пл. 142—144°.

Д. Витковский

71602. Некоторые замечания к химии тетралона. Раман (Some observations on tetralone chemistry. Raman P. S.), Current Sci., 1956, **25**, № 10, 326—327 (англ.)

Синтезированы производные 3-аминотетралона-4 (**I**). При встряхивании (3 часа) 6 *г* метилового эфира тетралонкарбоновой-3 к-ты (**II**) с 30 *мл* жидкого NH_3 получают после разбавления водой соответствующий амид, выход 4 *г*, т. пл. 183—184° (из воды). 2,5 *г* **II** и 1,2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 15 *мл* пиридина нагревают 5 час., получают оксим **II**, выход ~100%. 2 *г* оксима **II** кипятят 4 часа с 20 *мл* абс. спирта и 10 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, разбавляют, получают оксим гидразида к-ты (**III**), т. пл. 203° (из сп.). 0,5 *г* **III** в 20 *мл* 10%-ной HCl обрабатывают при 0° небольшим избытком р-ра $NaNO_2$, осадок отжимают (т. пл. 75—77° (разл.)), кипятят 3 часа с 10 *мл* абс. спирта, разбавляют водой, извлекают эфиром, из вытяжки получают жидкость, которую кипятят 6 час. с 10 *мл* 30%-ной H_2SO_4 и 5 *мл* лед. CH_3COOH, после охлаждения частично нейтрализуют, фильтруют, из фильтрата получают α-нафтол. К 6,4 *г* оксима α-тетралона в р-ре 4 *г* NaOH в 60 *мл* воды добавляют за 1 час при перемешивании 10 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в 30 *мл* ацетона, поддерживая т-ру 14—17°, охлаждают еще 40 мин., получают эфир, т. пл. 96—97°; 10 *г* последнего в 30 *мл* абс. спирта обрабатывают р-ром C_2H_5OK (из 1,3 *г* K в 15 *мл* абс. сп.), встряхивают 0,5 часа, фильтруют, разбавляют эфиром, извлекают 0,5 н. HCl, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают избытком р-ра NaOH и встряхивая с C_6H_5COCl, получают бензоильное производное **I**, т. пл. 174—177° (из сп.); из эфирного р-ра **I** и $(CH_3CO)_2O$ при 30° получают ацетильное производное **I**, т. пл. 155—158°. Свободный **I** неустойчив.

Т. Амбруш

71603. Синтетические гонадогены. Часть II. Мукерджи, Ганди, Гайнд (Synthetic gonadogens. Part II. Mukherji S. M., Gandhi R. P., Gaind V. S.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 11, 765—768 (англ.)

Для изучения андрогенной активности синтезированы 7-(4′-кетоциклогексен-2′-илметил)-1,9-окталон-2 (**I**) и 7-(4′-кетоциклогексен-2′-илметил)-8-этил-1,9-окталон-2 (**II**). **I** получают следующим путем: из 7-метокситетралона-1 (**III**) и *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2Cl$ (**IV**) получают 7-метокси-2-(*n*-метоксибензил)-тетралон-1 (**V**), который при восстановлении по Клемменсену дает 7-метокси-2-(*n*-метоксибензил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**VI**). Восстановление **VI** Li и спиртом в жидком NH_3 с последующим гидролизом и изомеризацией приводит к **I**. **II** синтезируют взаимодействием **V** с C_2H_5MgBr, приводящим к 1-этил-7-метокси-2-(*n*-метоксибензил)-3,4-дигидронафталину (**VII**), который восстанавливают Li и спиртом в жидком NH_3, подвергают гидролизу и изомеризации, получая **II**. К суспензии $NaNH_2$ в 100 *мл* абс. C_6H_6 при перемешивании прибавляют постепенно 8,8 *г* **III** в 50 *мл* C_6H_6, через ~12 час. кипятят 15 час. до выделения Na-соли **III**, добавляют р-р 7,8 *г* **IV** в 25 *мл* абс. эфира, через 0,5 часа кипятят 8 час., охлаждают, выливают на лед + HCl, из бензольного слоя выделяют **V**, выход 50%, т. кип. 247—250°/6 *мм*, т. пл. 89° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 200—201° (из этилацетата + сп.). 5,56 *г* **V**, 10 *г* амальгамированного Zn, 13 *мл* конц. HCl, 6 *мл* воды и 25 *мл* толуола кипятят 48 час., добавляя каждые 6 час. по 3 *мл* конц. HCl (до отрицательной р-ции с 2,4-динитрофенилгидразином), извлекают эфиром, удаляют р-ритель, остаток кипятят 3 часа с 5 *г* $(CH_3)_2SO_4$, 50 *мл* ацетона и 2,7 *г* K_2CO_3, отгоняют ацетон, добавляют ледяную воду, эфиром извлекают **VI**, выход 62%, т. кип. 225—230°/4 *мм*. 2,82 *г* **VI** растворяют в 100 *мл* эфира и 150 *мл* жидкого NH_3, добавляют 1,26 *г* Li и 11,1 *г* спирта, далее восстановление проводят по описанному методу (см. часть I, РЖХим, 1957, 48084), продукт восстановления нагревают с 10%-ной H_2SO_4 при ~100° 5 час., извлекают эфиром, выход **I** 55%, т. кип. 220—225°/5 *мм*; *бис*-ДНФГ, т. пл. 120—121° (из этилацетата + сп.). К охлажд. р-ру C_2H_5MgBr, полученному из 4,4 *г* C_2H_5Br, 0,96 *г* Mg в 20 *мл* абс. эфира, добавляют постепенно 5,9 *г* **V** в 30 *мл* C_6H_6, через 2 часа смесь кипятят 6 час., разлагают льдом и HCl, извлекают эфиром, удаляют р-ритель, остаток перегоняют в вакууме в присутствии следов J_2, выход **VII** 72%, т. кип. 230—235°/5 *мм*, т. пл. 102° (из CH_3OH). Из **VII** аналогично **I** получают **II**, выход 62%, т. кип. 225—228°/5 *мм*; *бис*-ДНФГ, т. пл. 135° (из этилацетата + сп.). Приведены УФ-спектры **I** и **II**.

М. Карпейский

71604. Метилэтилнафтохиноны. Сообщение II. 2-этил-6-метилнафтохинон-1,4. Ди-Модика, Тира (Metil-etil-naftochinoni. Nota II. Sul 2-etil-6-metilnaftochinone-(1,4). Di Modica Gaetano, Tira Sergio), Ann. chimica, 1956, **46**, № 10, 838—841 (итал.)

2-этил-6-метилнафтохинон-1,4 (I) синтезирован следующим образом. 6-метилнафтол-1 получен нагреванием 10 *г* 6-метилтетралона (**II**) с 4 *г* 6%-ного Pd/C (300—320°, ~1,5 часа), выход ~5 *г*, т. пл. 83° (из петр. эф.), наряду с 10—15% неизмененного **II**. 2-ацетил-6-метилнафтол-1 (**III**) получен ацетилированием 3 *г* **II**, 2,5 *г* лед. CH_3COOH в присутствии 2,5 *г* $ZnCl_2$ (~180°, 25 мин.), т. кип. 125°/7 *мм*, т. пл. 63° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 315° (разл.). Действием 1,3 *г* Zn-амальгамы и 4 *мл* конц. HCl на р-р 1 *г* **III** в 20 *мл* спирта (кипячение 4 часа) получен 2-этил-6-метил-нафтол-1 (**IV**), выход 480 *мг*, т. пл. 95°. Окислением 250 *мг* **IV** в 2 *мл* лед. CH_3COOH р-ром 250 *мг* CrO_3 в 0,3 *мл* 50%-ной CH_3COOH (50°, несколько минут) получен **I**, выход 30 *мг*, очищен возгонкой при 50°/0,07 *мм*, т. пл. 66°. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 22980.

А. Сергеев

71605. Итаконовая кислота в органической химии. I. Синтез 2-метил-1,4-нафтохинона (менадиона). Хории, Танака, Мураками (Itaconic acid in organic chemistry. I. Synthesis of 2-methyl-1,4-naphthoquinone (menadione). Horii Zen-ichi, Tana-

ХИМ

ka Teiji, Murakami Yuriko), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 1, 82—84 (англ.)

$CH_2=C(COOH)CH_2COOH$ (I) использована для синтеза 2-метил-1,4-нафтохинона (II). $C_6H_5CH_2CH_2CH(CH_3)COOH$ (III) получают восстановлением по Клемменсону $C_6H_5COCH=C(CH_3)COOH$ (IV), которую синтезируют р-цией C_6H_6 с ангидридом I в присутствии $AlCl_3$. III также можно получать восстановлением $C_6H_5COCH_2CH(CH_3)COOH$, последняя образуется при гидрировании I (Dixon S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 2139) в метилянтарную к-ту (V) и р-ции ангидрида V с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$. Из III модификацией ранее описанного метода (Alexander E. A., Mudrak A., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3194) синтезируют 2-метилтетралон-1 (VI). Переход от VI к II осуществляют двумя путями: прямым окислением (метод А) или бромированием VI до метил-2-бромтетралона-1 (VII), превращением последнего действием 2,4,6-коллидина (VIII) в 2-метилнафтол-1 (IX) и окислением последнего CrO_3 (метод Б). Смесь 4 *г* IV, амальгамированного Zn (из 16 *г* Zn и 1,6 *г* $HgCl_2$), 14 *мл* конц. HCl, 6 *мл* воды, 8 *мл* толуола и 0,4 *мл* лед. CH_3COOH сильно кипятят 24 часа, прибавляя через каждые 6 час. по 4 *мл* конц. HCl, водн. слой разбавляют водой, несколько раз экстрагируют эфиром, из эфирного экстракта и толуольного слоя выделяют III, выход 43%, т. кип. 138—140°/3 *мм*. 12 *г* CrO_3 в 60 *мл* 80%-ной CH_3COOH постепенно прибавляют к 6 *г* VI в 60 *мл* лед. CH_3COOH при < 20°, через 36 час. (~ 20°) выливают в воду, получают II, выход 30%, т. пл. 104° (из CH_3OH). Восстановительным ацетилированием II действием CH_3COONa, Zn-пыли, лед. CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ получают 1,4-диацетокси-2-метилнафталин (X), т. пл. 111,5° (из CH_3OH). К 14,7 *г* VI в 200 *мл* эфира прибавляют 16 *г* Br_2 при <5°, размешивают 1,5 часа, промывают водой, $NaHCO_3$ и водой, получают VII, выход 80%, т. пл. 66° (из петр. эф.). 1 *г* VII в 2,5 *г* VIII кипятят 30 мин., прибавляют эфир, фильтрат промывают разб. HCl, водой, получают IX, выход 71%, т. пл. 61° (из петр. эф.). К 1 *г* IX в 10 *мл* лед. CH_3COOH при < 20° прибавляют 1,2 *г* CrO_3 в 10 *мл* 80%-ной CH_3COOH, через 48 час. выливают в воду, получают II, выход 37%, т. пл. 105° (из CH_3OH). Приводится кривая УФ-спектра X.

В. Скородумов

71606. Оксикетоны. Часть V. Оксикетоны и продукты их восстановления. Малик, Сахария (Hydroxy ketones. Part V — Hydroxy ketones and their reduction products. Malik V. P., Saharia G. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 11, 633—635 (англ.)

В продолжение работ (см. сообщение IV, РЖХим, 1957, 8023) перегруппировкой по Фрису *n*-хлорбензоатов (ХБ) (указаны т. пл. в °С (из сп.)): *о*-крезола (48—49), *n*-крезола (97—98), α-нафтола (115—116) или β-нафтола (124—125) получены соответственно 3-метил-4-окси-(Iа) и 5-метил-2-окси-(Iб)-4′-хлорбензофеноны, 1-окси-4′-хлор-2-нафтофенон-(IIа) и 2-окси-4′-хлор-1-нафтофенон (IIб); ХБ фенола (100—101) и *м*-крезола (100—101) образуют в аналогичных условиях по 2 кетона: 4-окси-(Iв) и 2-окси-(Iг) и 2-метил-4-окси-(Iд) и 2-окси-4-метил-(Iе)-4′-хлорбензофеноны. Iа—в, е восстановлены по Кижнеру в 3-метил-4-окси-(IIIа), 5-метил-2-окси-(IIIб), 4-окси-(IIIв) и 2-окси-4-метил-(IIIг)-4-хлордифенилметаны для изучения их бактерицидных свойств. Смесь 1 моля ХБ соответствующего фенола и 1,3 моля $AlCl_3$ нагревают при 120—160°, прибавляют холодную HCl, встряхивают с эфиром, эфирную вытяжку последовательно обрабатывают 5%-ными р-рами $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 и 2%-ным р-ром NaOH и из 2-го р-ра после подкисления получают (указаны т. пл. I и их 2,4-динитрофенилгидразонов в °С): Iа, 209—210 (из сп.), 244—245; Iв, 175—176 (из бзл.), 182—183; Iд, 116—117 (из бзл.), 214—215; из 3-го р-ра получен Iб, 71 (из петр. эф.), 235—236; Iг, 77—78 (з петр. эф.), 227—228; Iе, 83—84 (из петр. эф.), 238—239; IIа, 127 (из бзл.), 267—268, и IIб, 160—161, не образующий гидразона. К 1624 *мл* диэтиленгликоля добавляют 3 моля Na, затем 1 моль I и 120 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, нагревают, удаляя образующуюся воду, 4 часа при 195—200°, подкисляют HCl и извлекают эфиром IIIа, т. кип. 68—70°/10 *мм*, IIIб, т. кип. 85—86°/11,5 *мм*; 3,5-динитробензоат, т. пл. 133—134°, IIIв, т. пл. 85—86° (из бзл.), или IIIг, т. пл. 70—71° (из петр. эф.).

Д. Витковский

71607. Оксикетоны. Часть VI. Перегруппировка Фриса в ряду феноловых эфиров *о*- и *м*-нитробензойных кислот и некоторых тиофенильных эфиров. Сахария, Шарма (Hydroxyketones. Part VI. The fries rearrangement of the phenolic esters of *o*- and *m*-nitrobenzoic acids and some thiophenyl esters. Saharia G. S., Sharma B. R.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 11, 788—790 (англ.)

При перегруппировке феноловых эфиров *м*-нитробензойных к-т образуются оксинитробензофеноны. Осуществить перегруппировку соответствующих *о*-эфиров не удалось. Авторы объясняют этот факт невозможностью, вследствие пространственных затруднений, образования $AlCl_3$-комплекса с *о*-эфирами. Различие в поведении *м*- и *о*-эфиров доказывает, что $AlCl_3$ связан с эфирным, а не с карбонильным О атомом (ср. напр., Ilare, Gazz. chim. ital., 1948, 77, 352). Попытки подвергнуть перегруппировке тиофенилацетат и тиофенилбензоат также оказались безуспешными. Исходные арил-*м*-нитробензоаты (Iа—е) были получены из хлорангидрида *м*-нитробензойной к-ты и соответствующих фенолов. Ниже приведены Ar, выход в % и т. пл. I в °С: а, C_6H_5, 63, 100; б, *n*-$CH_3C_6H_4$, 66, 78; в, *м*-$CH_3C_6H_4$, 70, 68; г, *о*-$CH_3C_6H_4$, 64, 101—102; д, α-$C_{10}H_7$, 63, 109; е, β $C_{10}H_7$, 80, 138; 1 моль I смешивали с 1,3 моля $AlCl_3$ и нагревали при 120—160° 2 часа. Продукт р-ции гидролизовали разб. HCl на холоду и извлекали эфиром. Получали следующие 3′-нитробензофеноны (НБФ) (ниже приведены исходный I, заместители и их положение в НБФ, выход в %, т. пл. в °С): Iа, 4-окси-, 32,5, 173; Iб, 2-окси-, 5, 101; Iб, 2-окси-5-метил-, 62,5, 104—105; Iв, 2 метил-4 окси-, 10, 200; Iв, 2-окси-4-метил-, 15, 132; Iг, 3-метил-4-окси-, 15, 182—183; Iг, 2-окси-3-метил-, 7,5, 115; а также 3′-нитрофенилкетоны (НФК) (приведены исходный I, заместители и их положение в НФК, выход в %, т. пл. в °С): Iд, 2-(1-оксинафтил)-, 20, 168; Iе, 1-(2-оксинафтил)-, 25, 160.

В. Антонов

71608. Арилдигидрорезорцины. Часть I. Дигидро-5-α-нафтил- и 5-(4-дифенилил)-дигидрорезорцин. Эйлинг, Ходжес, Мередит (Aryldihydroresorcinols. Part I. Dihydro-5-α-naphthyl- and 5-(4-diphenylyl)dihydro-resorcinol. Ayling E. E., Hodges J., Meredith R. F. E.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2679—2683 (англ.)

Синтезированы дигидро-5-α-нафтил-(I) и 5-(*n*-дифенилил)-дигидро-(II)-резорцин с целью сравнения их хим. свойств со свойствами дигидро-5-фенил-(III) и дигидро-5-(*м*-нитрофенил)-(IIIа)-резорцина. Установлено, что хим. свойства указанных соединений изменяются в соответствии с изменением сродства заместителей к электрону, возрастающего в ряду III < II < I < IIIа. Смесь 12,25 *г* бисульфитного соединения α-нафтальдегида (Hinkel и др., J. Chem. Soc., 1936, 342), 20 *г* ацетона, 12,9 *г* NaOH и 950 *мл* воды кипятят 3 мин., охлаждают, добавляют 20 *г* ацетона в 100 *мл* воды, через 3 дня извлекают эфиром и получают 4-α-нафтилбутен-2-он-3 (IV), т. кип. 200—201°/10 *мм* (Wilds и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1994); оксим, т. пл. 138° (из бзл.). При бромировании 1,1 *г* IV в

10 *мл* эфира (0,9 *г* Br_2 в 5 *мл* эфира) получают 3,4-дибром-4 α-нафтилбутанон-2, т. пл. 110° (из хлф.). При конденсации **IV** с малоновым эфиром (Grossley, Renouf, J. Chem. Soc., 1915, **107**, 608) получают этиловый эфир **I** [т. пл. 116° (из сп.)], который, не выделяя, гидролизуют и получают моногидрат **I**, выход 70%, т. пл. 93° (из водн. сп.), при хранении в вакууме дает **I**, т. пл. 140°, который выделяют также при переосаждении петр. эфиром из спирта. К 2,23 *г* **I** в 17 *мл* $CHCl_3$ добавляют за 30 мин. 1,5 *г* Br_2 в 10 *мл* $CHCl_3$, через 2 часа упаривают, растирают с петр. эфиром и получают 2-бром-**I**, т. пл. 156° (из сп.), последний получают также при действии избытка р-ра NaOBr на р-р **I** в 4 н. NaOH. 0,01 моля **I** и 0,02 моля PCl_5 в 15 *мл* $CHCl_3$ кипятят 2 часа, упаривают в вакууме, выливают в воду, извлекают эфиром и получают 3-хлор-1-α-нафтилциклогексен-2-он-1, т. кип. 265°/20 *мм*, т. пл. 82° (из петр. эф.-ацетона). При действии 0,04 моля PCl_5 на 0,01 моля **I** в 20 *мл* $CHCl_3$ получают 1-(3,5-дихлорфенил)-нафталин, т. пл. 96° (из петр. эф.), т. кип. 236°/22 *мм*. При окислении суспензии 5 *г* **I** в 150 *мл* воды горячим 4%-ным р-ром $KMnO_4$ получают α-нафтилянтарную к-ту. Смесь 9 *г* *п*-$C_6H_5C_6H_4CHO$ (**V**), 250 *мл* ацетона, 125 *мл* воды и 5 *мл* 4 н. NaOH встряхивают 24 часа, разбавляют водой и получают 4-фенилбензилиденацетон (**VI**), выход 95%, т. пл. 137° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 229° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 242° (из бзл.). К 9 *г* **V** в 20 *мл* этилацетата, не содержащего спирта, добавляют 1,5 *г* Na, через 16 час. разлагают разб. CH_3COOH, извлекают эфиром, упаривают в вакууме, получают *п*-$C_6H_5C_6H_4CH{=}CHCOOC_2H_5$ (**VII**), выход 37%, т. пл. 87° (из CH_3OH). К 0,1 моля **V** в эфире добавляют 0,1 моля малонового эфира и 0,4 *мл* пиперидина, выдерживают 24 часа при ~20°, кипятят 12 час., моют разб. CH_3COOH и водой, сушат (Na_2SO_4) и перегонкой выделяют *п*-$C_6H_5C_6H_4CH{=}C(COOC_2H_5)_2$ (**VIII**), выход 23%, т. кип. 250—270°/15 *мм*. К сухому C_2H_5ONa (из 3,5 *г* Na) добавляют 24 *мл* малонового эфира и 33 *г* **VI** в 110 *мл* горячего C_6H_6, кипятят 44 часа, фильтруют, полученную Na-соль растворяют в воде, обрабатывают, как при синтезе **I**, и получают **II**, выход 56%, т. пл. 234° (из ацетона); моноксим, т. пл. 182° (из CH_3OH); этиловый эфир, т. пл. 174—175° (из сп.); при работе в спирте или толуоле (вместо C_6H_6) выход **II** меньше. При конденсации 6 *г* **VII** в 60 *мл* горячего спирта с 4,5 *мл* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (**IX**) (кипятят 22 часа) или 6,5 *г* **VIII** в 5 *мл* спирта с 2,6 *г* **IX** (кипятят 12 час.) в присутствии C_2H_5ONa получают также **II**, выход соответственно 25 и 46%, в последнем случае при подкислении смеси перед гидролизом получают 4,6-диэтоксикарбонил-**II**, т. пл. 198 (из сп.). К 1,3 *г* **II** в 15 *мл* $CHCl_3$ добавляют за 2 часа 0,8 *г* Br_2 в 8 *мл* $CHCl_3$, через 24 часа отфильтровывают 2-бром-**II**, т. пл. 228° (из ацетона-C_5H_{12}). 2,6 *г* **II** в 10 *мл* $CHCl_3$ нагревают 3 часа с 0,7 *г* PCl_3, упаривают, добавляют лед, извлекают эфиром, промывают 4%-ным NaOH, остаток после упаривания растворяют в эфире, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают эфиром и получают 3-хлор-5-*п*-дифенилилциклогексен-2-он, выход 25%, т. пл. 94° (из сп.). К суспензии 0,02 моля **II** в 12 *мл* $CHCl_3$ постепенно добавляют 0,04 моля PCl_5, нагревают до прекращения выделения HCl, быстро отгоняют $CHCl_3$, охлаждают, выливают на лед, извлекают эфиром, промывают 4%-ным NaOH, остаток после высушивания и отгонки эфира растворяют в эфире и хроматографируют на Al_2O_3, вымывают эфиром и получают 1,3-дихлор-5-(4-дифенилил)-циклогексадиен-1,3, т. пл. 70° (из CH_3OH), и 3,5-дихлор-*п*-терфенил, т. пл. 120° (из CH_3OH). При окислении **II** в р-ре соды насыщ. р-ром $KMnO_4$ получают *п*-$C_6H_5C_6H_4COOH$. К р-ру NaOBr (из 3,4 *г* Br_2) добавляют 1,2 *г* **II** в р-ре NaOH (1 *г* в 50 *мл*), через ~24 часа извлекают эфиром, водн. слой подкисляют, извлекают эфиром и получают β-(4-дифенилил)-глутаровую к-ту, выход 62%, т. пл. 219° (из ацетона). Т. Амбруш

71609. Арилдигидрорезорцины. Часть II. Влияние нитрогруппы на реакции дигидро-5-*о*-нитростирилрезорцина. Эйлинг, Дейвис (Aryldihydroresorcinols. Part II. The influence of the nitro group in dihydro-5-*o*-nitrostyrylresorcinol. Ayling E. E., Davies D. A.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4803-4806 (англ.)

Сопоставлены р-ции дигидро 5-стирил-(**I**) и дигидро-5-*о*-нитростирил-(**II**)-резорцинов с PCl_3, PBr_3, PCl_5 и Br_2. С PCl_3 или PBr_3 оба в-ва образуют аналогичные 3-хлор-5-стирил-(**IIIа**) и 3-бром-5-стирил-(**IIIб**) или 3-хлор-5-*о*-нитростирил-(**IVа**) и 3-бром-5-*о*-нитростирил-(**IVб**)-циклогексен-2-оны-1, хотя выход **IVа, б** несколько ниже выхода **IIIа, б**; с 2 молями PCl_5 **I** образует 1,3-дихлор-5-стирилциклогексадиен-1,3 (**V**); с 4 молями PCl_5 — 3,5-дихлорстильбен (**VI**); **II** как с 2, так и с 4 молями PCl_5 дает только 3,5-дихлор-2′-нитростильбен (**VII**), вероятно, вследствие превращения нитропроизводного **V** в **VII**. При бромировании **I** в $CHCl_3$ получается 2,2-дибром-α, β-дибромфенетилдигидрорезорцин (**VIII**); в аналогичных условиях из **II** образуется только 2,2-дибромдигидро 5-*о*-нитростирилрезорцин (**IX**), что может быть объяснено дезактивирующим действием NO_2-группы на этиленовую связь **II**. По-видимому, NO_2-группа несколько снижает активность **I**, не изменяя характера его р-ций (ср. Hinkel, Hey, J. Chem. Soc., 1928, 1202, 2789; Gross'ey, Le Sueur, J. Chem. Soc., 1902, **81**, 826; 1903, **83**, 113). При нагревании **I** с 2,4-динитрофенилгидразином в спирте в присутствии HCl образуется тригидрат *бис*-2,4-динитрофенилгидразона **I**, т. пл. 188°, превращающийся при кристаллизации из ацетона в моногидрат, т. пл. 228°. Нагреванием 3 часа взвеси 1 моля **I** в $CHCl_3$ с 2 молями PBr_3 синтезирован 2-бром-5-α, β-дибромфенэтилдигидрорезорцин, т. пл. 155° (из сп.). **II** получен конденсацией *о*-нитрокоричного альдегида (**X**) с ацетоном в 6-(*о*-нитрофенил)-гексадиен-3,5-он-2 (**XI**), превращенный р-цией с натрмалоновым эфиром (**XII**) в этиловый эфир дигидро-5-*о*-нитростирилрезорцинкарбоновой-4 к-ты (**XIII**), декарбоксилированный в **II**. Другой путь получения **II** через 2-нитроциннамилиденмалоновый эфир (**XIV**) дает очень низкий выход продукта. 5 *г* **I** и 1,6 *г* PCl_3 в 15 *мл* $CHCl_3$ кипятят 3 часа, отгоняют $CHCl_3$, остаток смешивают со льдом и извлекают эфиром **IIIа**, выход 59%, т. пл. 44° (из водн. CH_3OH). Аналогично получают (здесь и далее указано в-во, выход в % и т. пл. в °C): **IIIб**, 54, 69 (из сп.); **IVа**, 54, 55 (из сп.); **IVб**, 40, 70 (из водн. CH_3OH). 10 *г* **I**, 25 *мл* $CHCl_3$ и 19,5 *г* PCl_5 кипятят 3 часа и выделяют (см. выше): **V**, 79, 83 (из сп.); **VI**, 86, 80 (из водн. CH_3OH); **VII**, 64, 136 (из сп.). К взвеси 1 моля **I** или **II** в $CHCl_3$ постепенно приливают 3 моля Br_2 в $CHCl_3$ и на следующий день отделяют **VIII**, т. пл. 185° (разл.; из водн. ацетона), или **IX**, т. пл. 146° (из водн. ацетона). 10 *г* **X**, 30 *мл* ацетона, 0,2 *л* воды и 8 *мл* 10%-ного р-ра NaOH встряхивают 24 часа при 20° и получают **XI**, 74, 73,5 (из петр. эф.). К взвеси **XII** (из 1 моля малонового эф.) в эфире постепенно добавляют 1 моль **XI**, смесь кипятят 48 час., осадок отделяют, растворяют в воде, подкисляют, продукт растирают с этилацетатом и получают **XIII**, 22, 144 (из сп.). 6,4 *г* **XIII** нагревают (15 мин., 70°) с 10%-ным р-ром NaOH, подкисляют, кипятят и отделяют **II**, 60, 141 (из сп.). Смесь 1 моля малонового эфира, 1 моля **X** и 0,2 *мл* пиперидина оставляют на 2 дня, затем нагревают 16 час. при 100°, приливают эфир, перегоняют и получают **XIV**, 10, 92, (из водн. ацетона). Д. Витковский

71610. Бисульфитные соединения 4-нитрозо-1-нафтола и 1-нафтола. Богданов С. В., Карандаше-

XUM

ва Н. Н., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3365—3368

Бисульфитное соединение (БС) 4-нитрозо-1-нафтола (I) разлагается NaOH на исходные компоненты, а при кипячении с р-ром $NH_2OH \cdot HCl$ и CH_3COONa превращается в БС 1,4-нафтохинондиоксима (II), гидролизующееся горячим р-ром NaOH в Na-производное II и Na_2SO_3, а при действии HCl превращающееся в БС I. БС α-нафтола (III), получающееся при нагревании α-нафтола с $NaHSO_3$, образует оксим (**IIIа**), выход 94,7%, охарактеризованный в виде Na- и Ba-солей, и семикарбазон (**IIIб**) (тригидрат), выход 97,1%, охарактеризованный в виде Na-соли. **IIIа** и **IIIб** в кислой среде превращаются в **III**, который, по-видимому, имеет строение 1-тетралон-3-сульфокислоты. 21 *г* I, 50 *г* 37%-ного $NaHSO_3$ и 45 *мл* воды размешивают 20 час. при 8°, оставляют на 16 час. и высаливают БС I действием NaCl, выход 35 *г*, т. разл. 110°. 11,08 *г* БС I, 3,08 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 2 *г* БС II и 5 *мл* 38,7%-ного р-ра NaOH в 25 *мл* воды нагревают до кипения, охлаждают до 15°, вливают смесь 15 *мл* 34,4%-ной HCl и 50 *мл* воды и отделяют II, выход 0,88 *г*, т. пл. 217° (разл.); диацетильное производное, т. пл. 167,5—168°. 28,8 *г* α-нафтола, 602 *г* 34,6%-ного р-ра $NaHSO_3$ и 1—2 *мл* CH_3OH кипятят 28 час. в атмосфере SO_2, подкисляют 0,2 *л* 34,4%-ной HCl, выдувают SO_2 воздухом при 20—50°, р-р извлекают эфиром, нейтрализуют содой, упаривают, добавляют NaCl и отделяют III, выход 86—90,6%. Д. Витковский

71611. Диариламидинирование карбоновых кислот. Кирсанов А. В., Левченко Е. С., Жмурова И. Н., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 4, 498—503

Реакцией 1,2-оксинафтойной к-ты (I) с ариламинами в присутствии $SiCl_4$ синтезированы N,N-диариламидины I (**IIа—д**, где заместители у N, **а** *n*-$CH_3C_6H_4$, **б** *n*-$CH_3OC_6H_4$, **в** *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, **г** α-$C_{10}H_7$, **д** α-пиридил), имеющие, по-видимому, ортохиноидное строение, упрочненное водородной связью, что подтверждается сходством кривых поглощения в видимой части спектра β-нафтохинона и N,N'-дифениламидина I (**IIе**). В случаях **IIг, д** выделены также α-нафтил-(**III**) и α-пиридил-(**IV**)-амиды I. **IIе** бензоилируется C_6H_5COCl в пиридине в N,O-дибензоильное производное, выход 91%, т. пл. 195—197° (из сп.-хлф.), но при метилировании CH_3J (20 час., 100°) дает только N-метильное производное (V), т. пл. 118—121° (из сп.). **IIа—г, е** и **V** образуют с N,N-диэтил-*n*-фенилендиамином (**VI**) при окислении в щел. среде хинониминовые красители

O=⟨ ⟩—C(NRR')=NR; =$NC_6H_4N(C_2H_5)_2$-*n*

VII а R = *n*-$CH_3C_6H_4$, R' = H; **б** R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R' = H; **в** R = *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, R' = H; **г** R = α-$C_{10}H_7$, R' = H; **д** R = C_6H_5, R' = H; **е** R = C_6H_5, R' = CH_3

(**VIIа—е**); аналогичные красители (**VIIIа, б**) получены из *о*-анизидида I (**IX**), т. пл. 190—191° (из CH_3COOH) (в Герм. пат. 441326 ошибочно указана т. пл. 160—161°), и **IV**. 0,01 моля **I**, 0,02 моля $SiCl_4$ и 10 *мл* C_6H_5Cl нагревают при 40—50° до прекращения выделения HCl, добавляют р-р 0,05 моля амина в C_6H_5Cl, нагревают 5 час. при 155—160°, нейтрализуют р-ром соды, отгоняют с паром C_6H_5Cl и получают (указано в-во, выход в %, т. пл. в °С): **IIа**, 46,5, 134—136 (из сп.); **IIб**, 38,1, 147—148 (из сп.); **IIв**, 25,9, 121 (из толуола); в случаях **г, д** продукт р-ции обрабатывают HCl и выделяют р-ром соды **IIг**, 13,7, 220—221 (из сп.), или **IIд**, 38, 218—219 (из бзл.), из маточного р-ра осаждают HCl **III**, 49, 162—163 (из сп.), а из нерастворимого в HCl остатка получают **IV**, 47, 135—138 (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 238°. К конц. р-ру 0,01 моля $AgNO_3$ последовательно приливают конц. р-ры 0,01 моля NaCl, 0,01 моля соды, 1 ммоля **IIа—г, е, V, IX** или **IV** и 1,1 ммоля сульфата **VI**, встряхивают 30 мин. и из осадка извлекают $CHCl_3$ **VIIа**, 53,8, 168—170; **VIIб**, 26,8, 174—175; **VIIд**, 80,6, 188—190, или **VIIIб**, 48,6, 198—200; или отделяют осадок и из р-ров осаждают водой **VIIв**, 41,6; **VIIг**, 66,7, 177—178; **VIIе**, 88,2; или **VIIIа**, 46,7, 145. Приведены $\lambda_{макс}$ **VIIа—е** и **VIIIа, б.** Д. Витковский

71612. К вопросу о строении бисульфитного соединения 1-нафтола. Богданов С. В., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 134

Рядом р-ций подтверждается строение бисульфитного соединения 1-нафтола (I) как 1-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин-3-сульфокислоты (см. РЖХим, 1957, 71610). I в разб. CH_3COOH восстанавливается при 90° в смесь 1,2-дигидронафталин-2-сульфокислоты (II), 1,2,3,4-тетрагидронафталин-2-сульфокислоты и соединения (III). II со щелочами и к-тами расщепляется на нафталин и H_2SO_3, а при действии бромной воды дает

HO_3S — OH — SO_3H III

4-окси-3-бром-1, 2, 3,4-тетрагидронафталин-2-сульфокислоту (IV). **IV** действием 40%-ной H_2SO_4 превращается в 2-бромнафталин, а 10%-ным NaOH — в нафталин-2-сульфокислоту, что подтверждает строение **II**. **III** при кипячении с 10%ным NaOH или с 40%-ной H_2SO_4 дает 1,1'-динафтил; в первом случае установлено промежуточное образование 1-α-нафтил-1-окси-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2-сульфокислоты. Оксим **I** восстанавливается в указанных условиях до 1-амино-1,2,3,4-тетрагидронафталин-3-сульфокислоты. В. Скородумов

71613. Получение К-кислоты (8-аминонафтол-1-дисульфокислоты-3,5). Гросс (Preparazione acido K. (1-naftol-8 ammino-3-5 disolfonico). Gross Amelio Janutolo), Laniera, 1956, **70**, № 5-6, 471, 473—474, 477 (итал.)

Для синтеза К-кислоты (I) сульфированием 410 *г* 73%-ной нафталиндисульфокислоты-1,5 (II) 1,6 *кг* 63%-ного олеума в 650 *г* моногидрата (≤50°, 2 часа) получена Na-соль нафталинтрисульфокислоты-1,3,5 (III, к-та), выход 65%-ной III 600 *г*; хлорангидрид **III** (из 6 *г* Na-соли, 30 *г* PCl_5 и нескольких *мл* PCl_3, ~100°, 8 час.), т. пл. 145—148°. Na-соль 8-нитронафталинтрисульфокислоты-1,3,5 (IV) получена нитрованием р-ра **III (до выделения Na-соли)** 100 *г* 65%-ной HNO_3 (~20°, 2 часа), выход 2400 *г* 14,26%-ного р-ра. Ди-Na-соль 8-аминонафталинтрисульфокислоты-1,3,5 (**V**) получена восстановлением 2400 *г* р-ра **IV** 350 *г* Fe-стружек и 20 *мл* конц. HCl, разбавлением 150 *мл* воды, выход влажной **V** 260 *г* (содержание **V** 65,07%). **I** получена сплавлением в автоклаве: а) 260 *г* **V**, 130 *г* 95—97%-ного NaOH и 240 *мл* воды (175—180°, 8 час.), выход 81,8%-ной **I** 125 *г*; б) 368 *г* 54,8%-ной **V**, 200 *г* 40%-ного NaOH и 300 *мл* воды, выход 64,7%-ной **I** 200 *г*; в) соответственного кол-ва упаренного р-ра **V**, как указано в б, выход промежуточный между а и б. Приведены способы технич. анализа **I—V**. А. Сергеев

71614. Исследования в ряду оксиантрацена. Часть I. Некоторые реакции антрола-1. Леле, Шах, Сетхна (Studies in the hydroxyanthracene series. Part I. Some reactions of 1-anthrol. Lele S. S., Shah N, H., Sethna Suresh), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1293—1295 (англ.)

Антрол-1 (I) дает по р-ции Гаттермана 4-формил-I (II); восстановлением II по Клеменсену получен 4-метилантрол-1 (III). Окисление метилового эфира II (**IV**) $KMnO_4$ приводит к 1-оксиантрахинонкарбоновой-4 к-те (**V**), которая при декарбоксилировании (хинолин, Cu) превращается в 1-оксиантрахинон (**VI**). Ацетилирова-

нием **I** по Фриделю — Крафтсу и по Ненски получен 2-ацетил-I (**VIIa**). **VIIa** может быть синтезирован также по Фрису из 1-антролацетата (**VIII**) при 140°; при ~ 20°, кроме **VIIa**, образуется также 4-ацетил-I (**VIIб**). Строение **VIIa** доказано превращением его в 2-ацетил-1-метоксиантрацен (**IX**) и окислением **IX** действием NaOCl до 2-ацетил-1-метоксиантрахинона (**X**), превращаемого окислением в 1-метоксиантрахинонкарбоновую-2 к-ту (**XI**). 1-антролкарбоновую-2 к-ту (**XII**) синтезируют из **I** действием $KHCO_3$; **XII** метилируют $(CH_3)_2SO_4$ до метилового эфира 1-метоксиантраценкарбоновой-2 к-ты (**XIII**), затем гидролизуют до 1-метоксиантраценкарбоновой-2 к-ты (**XIV**) и окисляют до **XI**, таким образом к-та Кранцлейна и Корелла (Kranzlein, Corell, герм. пат. 564129; Chem. Abstrs, 1933, 27, 1000) имеет строение иное, чем **XII**. **I** взаимодействует с ацето-(**XV**) и бензоилуксусным эфиром (**XVI**) с образованием соответственно 4'-метил-(**XVII**) и 4'-фенил-1,2-антра-α-пирона (**XVIII**), обработка которых щелочью и $(CH_3)_2SO_4$ приводит к β-метил-(**XIX**) и β-фенил-β,2-(1-метоксиантрил)-акриловой к-те (**XX**). Через эфирный р-р 5 *г* **I** и 10 *г* $Zn(CN)_2$ 2 часа пропускают ток HCl, оставляют на 12 час., осадок кипятят 30 мин. с 50%-ным спиртом и получают **II**, выход 5 *г*, т. пл. 206° (из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 286°; **IV** ($(CH_3)_2SO_4$, K_2CO_3, ацетон, 20 час.), т. пл. 112° (из разб. сп.). 0,5 *г* **IV** и 0,5 *г* $KMnO_4$ в 20 *мл* 20%-ного р-ра NaOH кипятят 4 часа; подкислением фильтрата осаждают **V**, т. пл. 232—234° (из разб. сп. после очистки через Na-соль); **VI**, т. пл. 190°. Р-р 0,5 *г* **II** в 20 *мл* CH_3COOH добавляют по каплям к амальгаме Zn (из 5 *г* Zn) в разб. HCl (1 : 1,8 *мл*), добавляют 1 *мл* конц. HCl, нагревают 1 час, фильтруют горячим, разбавляют водой и отделяют 0,2 *г* **III**, т. пл. 134—136° (из разб. сп.). **I** и 1,2 моля $(CH_3CO)_2O$ в $C_6H_5NO_2$ обрабатывают $AlCl_3$, через 72 часа выделяют **VIIa**, т. пл. 182°; ДНФГ, т. пл. 292°; **IX**, т. пл. 126° (из разб. ацетона). Если р-р **VIII** в $C_6H_5NO_2$ и $AlCl_3$ сохранять 48 час. при ~20° и обработать как обычно, то, кроме **VIIa**, после разбавления маточных р-ров получают **VIIб**, т. пл. 260° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 274°. **IX** окисляют щел. р-ром NaOCl при 85°; **X**, т. пл. 214° (из разб. CH_3COOH). **X** окисляют NaOCl (3 часа, 85—90°), избыток NaOCl разрушают $NaHSO_3$, подкисляют разб. HCl и отделяют **XI**, т. пл. 254° (из лед. CH_3COOH). 1 *г* **I**, 1,8 *г* $KHCO_3$ и 5 *мл* глицерина нагревают 4 часа при 120°, пропуская через р-р CO_2, добавляют воду, фильтруют, подкисляют и получают **XII**, т. пл. 200° (разл.; из разб. сп.); **XIII**, т. пл. 107° (из разб. сп.). **XIII** нагревают 4 часа с 10%-ным р-ром NaOH, подкисляют разб. HCl и отделяют **XIV**, т. пл. 207° (из бзл.). **XIV** окисляют в **XI**, как описано для **X**. 1,94 *г* **I**, 1,3 *г* **XV** и 20 *мл* 80%-ной H_2SO_4 оставляют на 24 часа при ~20°, выливают на лед и отделяют **XVII**, выход 1 *г*, т. пл. 230° (из сп.); аналогично получен **XVIII**, т. пл. 203° (из этилацетата). К кипящему р-ру 1 *г* **XVII** в 100 *мл* ацетона и 20 *мл* 4%-ного р-ра NaOH добавляют $(CH_3)_2SO_4$ и щелочь до щел. р-ции, подкисляют разб. HCl и отделяют **XIX**, т. пл. 185° (из разб. сп.). **XVIII** в водн. р-ре NaOH обрабатывают $(CH_3)_2SO_4$ и выделяют **XX**, т. пл. 190° (из разб. сп.). И. Леви

71615. Циклические сульфимидоэфиры. I. Производные 1,4-диаминоантрахинона. Швехтен, Нееფф, Байер. II. Производные диаминобензохинона. Нееფф, Байер (Über cyclische Sulfimidester, I. Derivate des 1.4-diamino-anthrachinons. Schwechten Heinz-Werner, Neeff Rütger, Bayer Otto. II. Derivate des Diamino-benzochinons. Neeff Rütger, Bayer Otto), Chem., Ber., 1957, 90, № 6, 1129—1136; 1137—1145 (нем.)

I. При конденсации 1,4-диамино-(**I**) и 1,4-диамино-2,3-дихлор-(**II**)-антрахинонов с SO_3 образуются циклич. сульфимидоэфиры (**IIIa—б**), обладающие ненасыщ. характером и легко образующие глубокоокрашенные аддукты с конденсированными ароматич. углеводородами и другими в-вами; **III** легко вступают в диеновый синтез и другие р-ции присоединения. **IIIa** реагирует с первичными ароматич. аминами с образованием

IIIa R = R' = H; **б** R = R' = Cl; **в** R = SO_3H, R' = H; **г** R = *n*-$SO_2C_6H_4CH_3$, R' = H; **д** R = = *n*-$SO_2C_6H_4Cl$, R' = H; **е** R = *o,n*-$C_6H_4(OH)_2$, R' = H; **ж** R = *n*-ClC_6H_4NH, R' = Cl; **з** R = = R' = *n*-$SC_6H_4CH_3$; **Va** R = H; **б** R = *n*-CH_3-$C_6H_4SO_2$; **в** R = *n*-$ClC_6H_4SO_2$.

ариламинопроизводных; Cl в **IIIб** легко замещается на другие группы. **IIIa** синтезирован из 238 *г* технич. **I** и 2,38 *кг* охлажд. 65%-ного олеума (30°, 1,5 часа) с последующим прибавлением 2,76 *кг* 90%-ной H_2SO_4 и затем 1,25 *л* воды, выход 80%. **IIIб** аналогично синтезирован из **II**, выход 90%. Р-цией 10 *г* **IIIa** с р-ром 5 *г* *n*-$ClC_6H_4NH_2$ (**IV**) в 100 *мл* CH_3OH (~ 20°) получено 2-*n*-хлорфениламинопроизводное, выход 7,7 *г*, т. разл. 258° (из $C_6H_5NO_2$); одновременно образуется N,N'-дигидропроизводное **IIIa** (**Va**). Аналогично получены 2-фенил- и 2-*n*-толиламинопроизводные, т. разл. 305 и 360° соответственно; 2-пиперидинопроизводное, т разл. 250° (из диметилформамида), образуется лишь вместе с большим кол-вом побочных продуктов. Восстановление 10 *г* **IIIa** 10 *г* Zn-пыли в 250 *мл* лед. CH_3COOH (~20°, 1 час) привело к **Va**, выход 8,4 *г*, т. разл. 227° (из CH_3OH + разб. HCl); **Va** получен также кипячением **IIIa** с $SnCl_2$ в лед. CH_3COOH. Р-цией 20 *г* **IIIa** и 50 *мл* р-ра технич. $NaHSO_3$ в 100 *мл* воды (~ 80° 20 мин.), с последующим разложением выделенной Na-соли конц. HCl, получено 13 *г* к-ты **V** (R = SO_3H), окислением которой $FeCl_3$ или $K_2Cr_2O_7$ приводит к в-ву (**IIIв**). Р-цией 12 *г* **IIIa** и 8,8 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Na$ в 120 *мл* лед. CH_3COOH (70°) получено 15,8 *г* (**Vб**), т. разл. 227° (из ацетона + разб. HCl); окислением **Vб** $FeCl_3$ в CH_3OH получен (**IIIг**), т. разл. 276°. Аналогично р-цией 21,8 *г* **IIIa** и 16 *г* *n*-$ClC_6H_4SO_2Na$ в 140 *мл* воды (~20°; 80°) получено 25,6 *г* (**Vв**). Окисление 17 *г* **Vв** в 60 *мл* лед. CH_3COOH р-ром 4 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$ в 10 *мл* воды (~ 45°) приводит к (**IIIд**), выход 16,3 *г*, т. разл. 283° (из C_6H_5Cl), омылением которого конц. H_2SO_4 (90°) получен 2-(*n*-хлорбензолсульфонил)-1,4-диаминоантрахинон. Взаимодействием 10 *г* **IIIa** с 8 *г* $HSCH_2COOH$ в 100 *мл* лед. CH_3COOH (~120°) синтезировано **V** (R = SCH_2COOH), выход 7 *г*. Р-ция 10 *г* **IIIa** с 10 *г* *n*-SHC_6H_4-CH_3 (**VI**) в 100 *мл* CH_3OH (15 мин.) приводит к 2,3-ди-*n*-крезилмеркаптопроизводному **V** (**Vг**), выход 6,5 *г*. Р-цией 10 *г* **IIIa** с 8 *г* ксантогената K и 3 *г* Na_2CO_3 в 300 *мл* воды (~ 20°, 1 час.), с последующим осаждением Na-соли и разложением ее разб. HCl синтезировано **V** (R = $SCSOC_2H_5$), т. разл. 240° (из эф.). **V** (R = SSO_3H) получен из 10 *г* **IIIa** и 8 *г* тиосульфата Na в 100 *мл* воды ~ 20°, 1,5 часа), с последующим прибавлением разб. HCl. **V** (R = CN) синтезирован взаимодействием 30 *г* KCN в 120 *мл* воды и 30 *г* **IIIa** (~40°) и прибавлением CH_3COOH и разб. HCl, выход 20 *г*, т. разл. 265—270° (из $C_6H_5NO_2$). Омыление **V** (R = CN) конц. H_2SO_4 (90°) привело с одновременным окислением к амиду 1,4-диаминоантрахинонкарбоновой-2 к-ты. Р-цией 20 *г* **IIIa**, 20 *г* резорцина и 1 *г*

XUM

n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 100 *мл* лед. CH_3COOH (~118°, 5 мин.) синтезирован **V** (R = 2,4-$(OH)_2C_6H_3$) (**Vд**), выход 15 *г*; диацетилпроизводное (**VII**) получено кипячением 14 *г* **Vд** с 70 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выход 10,6 *г*; окисление **VII** $FeCl_3$ в CH_3OH привело к (**IIIе**). Продукт р-ции **IIIа** с β-нафтолом (**V**, R = 2-$HOC_{10}H_6$) получен аналогично **Vд** (кипячение 30—60 мин.). 2,3-бенз-**IIIа** синтезирован р-цией 20 *г* **IIIа** и 20 *мл* бутадиена в 200 *мл* C_6H_5Cl (80—90°, несколько часов; 150°). В-во (**IIIж**) получено р-цией 5 *г* **IIIб** и 5 *г* **IV** в 100 *мл* CH_3OH (~ 20°; ~65°, 10 мин.), выход 5,2 *г*, т. разл. 232° (из C_6H_5Cl). В-во (**IIIз**) синтезировано взаимодействием 8,6 *г* **IIIб** и 5 *г* **VI** в 200 *мл* CH_3OH, выход 12,4 *г*, т. разл. 245° (из C_6H_5Cl); восстановлением **IIIз** $SnCl_2$ в лед. CH_3COOH получен **Vг**.

II. 3,6-дихлор-2,5-диаминобензохинон-1,4 (**VIII**), подобно **I—II**, конденсируется с SO_3 с образованием сульфимидоэфира (**IX**), который по сравнению с **IIIа—б** легко омыляется, так как содержит более напряженные 5-членные циклы; при действии спиртов, первичных и вторичных аминов **IX** превращается в производные 3,6-дихлор-2,5-диамино-N,N′-дисульфокислоты (**X**). Попытка получить аналоги **IX** из 3,6-диметокси-2,5-диамино-(**XI**) и 3,6-диамино-2,5-*бис*-диэтиламинобензохинона-1,4 потерпели неудачу. **IX** синтезирован р-цией 60 *г* **VIII** и 300 *мл* 65%-ного олеума (30°, 20 час.) с последующим разбавлением 450 *мл* 90%-ной H_2SO_4 (15°), выход 62,5%, т. пл. > 360° (здесь и далее т-ры плавления исправлены, указаны выход в %, т. пл. в °С). Получены следующие эфиры **X**: диметиловый — из 3 *г* **IX** в 75 *мл* CH_3OH (15°; ~65°, 10 мин.), 78,5, 187 (разл.); диэтиловый (непродолжительное кипячение 3 *г* **IX** в 75 *мл* сп.), 76, > 360 (кипячение 3 часа приводит к **VIII**, выход 1,7 *г*); диаллиловый (из 20 *г* **IX** и 100 *мл* 98%-ного C_3H_5OH, 25°, 2 часа; непродолжительное нагревание приводит к **VIII**), 81, > 360; дипропаргиловый (из 50 *мл* 98%-ного пропаргилового спирта и 10 *г* **IX**, 25°, 17 час.), 76,5, 163 (разл.); *бис*-β-хлорэтиловый (из 40 *г* **IX** и 100 *мл* β-ClC_2H_4OH (30°, несколько часов), 96, 219 (разл.); *бис*-β,β,β-трихлорэтиловый (из 40 *г* **IX** и 100 *мл* CCl_3CH_2OH, 155°, 30 мин.), 43, 220—221 (разл.); ди-*н*-октиловый (из 15 *г* **IX** и 25,5 *мл* *н*-октанола в 100 *мл* C_6H_6, непродолжительное кипячение), 77,5, 183 (разл.); ди-*н*-додециловый (из 15 *г* **IX** и 22 *г* *н*-$C_{12}H_{25}OH$ в 100 *мл* C_6H_6, непродолжительное кипячение), 82, 178,5 (разл.); *бис*-β-фенилэтиловый (из 10 *г* **IX** и 50 *мл* β-фенилэтанола, 70°, 5 мин.), 83,5, 161—163 (разл.). При смешивании р-ра 10 *г* **IX** в 50 *мл* C_6H_6 и 50 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ (**XII**) с 6,2 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ (**XIII**) выделен аддукт (**IX** : **XIII** : : **XII** = 1 : 2 : 1), 78, 106—109 (разл.). Смешением р-ров 10 *г* **IX** в 100 *мл* сухого CH_3CN и 12,5 *мл* **XIII** в 25 *мл* CH_3CN (20°) получен аддукт (**XIV**) (**IX** : **XIII** = 1 : 4), 73, 135,5 (разл.). *Бис*-диэтиламид 3,6-дихлор-2,5-диаминобензохинон-N,N′-дисульфокислоты (**XV**) получен внесением 5 *г* **XIV** в 30 *мл* лед. CH_3COOH (10°), 91,5, 83,5 (разл.). Кипячение **XV** с CH_3OH приводит к **VIII**. **XI** синтезирован пропусканием сухого NH_3 в р-р 35 *г* 2,3,5,6-тетраметоксибензохинона-1,4 в 250 *мл* спирта (~ 80°, 10 час.), 34, 256. 2,5-*бис*-диэтиламино-3,6-*бис*-ацетаминобензохинон-1,4, (**XVI**) получен прибавлением 29 *мл* **XIII** к суспензии 2,5-дихлор-3,6-*бис*-ацетаминобензохинона-1,4 в 100 *мл* спирта (~ 80°, 30 мин.), 92,5, 202,5. Р-ция 20 *г* **XVI** и 200 *мл* 2 н. HCl (50°, 1 час) приводит к 2,5-диокси-3,6-*бис*-ацетаминобензохинону-1,4, 68, > 360. Дихлоргидрат (ДХГ) 2,5-диамино-3,6-*бис*-диэтиламинобензохинона-1,4 (**XVII** — основание) получен пропусканием 3 часа сухого HCl в охлажд. р-р 15 *г* **XVI** в 150 *мл* CH_3OH с последующим нагреванием (~65°, 100 мин.), 95, 261,5 (разл.). **XVII** выделен прибавлением 10 *г* безводн. CH_3COONa к суспензии 20 *г* ДХГ **XVII** в 100 *мл* спирта (~ 80°, 10 мин.), 94, 202,5 (разл.). Р-цией 1 *г* **XVII** с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (20°, 20 час.) вновь получен **XVI**, выход 89%. Попытка конденсации ДХГ **XVII** (19 *г*) с 65%-ным олеумом (75 *мл*) (30°, 20 час.), с последующим разбавлением 112 *мл* 90%-ной H_2SO_4 (10°) и затем 750 *мл* эфира (0°) привела к *бис*-сульфату **XVII**, 92,5, 227—228 (разл.). 2,3-диаминонафтохинон-1,4 (**XVIII**) получен пропусканием сухого HCl 2 часа в охлажд. суспензию 30 *г* 2-амино-3-ацетаминонафтохинона-1,4 в 400 *мл* CH_3OH (~ 65°, 4 часа) и последующим разложением образовавшегося хлоргидрата **XVIII** водой, выход 84,5%. 2′,3′-нафто-3,4-(1,2,5-тиодиазол)-хинон-1′,4′ синтезирован р-цией 15 *г* **XVIII** и 75 *мл* $SOCl_2$ (75°, 30 мин.), 64, 246,5 (из C_6H_5Cl). Приведены кривые ИК-спектров **IX** и диэтилового эфира **X**. **А. Сергеев**

71616. Перегруппировка аллильной группы в трехуглеродной системе. VI. Производные бензола и фенантрена. Коп, Филд, Мак-Дауэлл, Райт (The rearrangement of allyl groups in three carbon systems. VI. Benzene and phenanthrene derivatives. Cope Arthur C., Field Lamar, MacDowell D. W. H. Wright Mary Elizabeth), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2547—2551 (англ.)

Найдено, что в отличие от некоторых 3-замещ. гексадиенов-1,5, перегруппировывающихся при нагревании в 1-замещ. (см. сообщение V, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1589), диэтиловый эфир α,α-фенилаллилмалоновой к-ты (**I**), динитрил этой к-ты (**II**), диэтиловый эфир α-(3,4-диметоксифенил)-α-аллилмалоновой к-ты (**III**), этиловый эфир α,α-фенилаллилциануксусной к-ты и трифенилаллилметан при 190—290° не претерпевают подобной перегруппировки в соответствующие дизамещ. (*о*-аллилфенил)-метаны. Диэтиловый эфир α-аллил α-(9-фенантрил)-малоновой к-ты (**IV**) при 165—215° (5,8 часа) и 240—242° (3,6 часа) остается неизменным на 80 и 20% соответственно, а при 266—296° (3,5 часа) превращается в диэтиловый эфир (**V**) 1-карбоксиметил-3,4-(9,10-фенантрено)-циклопентенкарбоновой-2 к-ты (**VI**), выход 28%, т. пл. 92,5—94° (из циклогексана-гексана-эф.). **V** омыляют в **VI**, выход 78%, т. пл. 242,5—244° (из CH_3OH). Na-соль **VI** при нагревании с натронной известью при 310—350°/0,1 *мм* превращается в 9,10-(циклопентадиено)-фенантрен (**VII**), выход 63%, т. пл. 150,2—150,8 (из сп.-эф.), который при гидрировании над Pd переходит в 9,10-(циклопентено)-фенантрен (**VIII**), т. пл. 149,5—150° (сп.-эф.). Строение **V** подтверждено встречным синтезом **VII** и **VIII** по схеме: 9,10-фенантренхинон + $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ → этиловый эфир 1,2-(9,10-(9,10-дигидро)- фенантрено)-циклопентен 2-ол-1-он-4-карбоновой-3 к-ты, который при действии HJ переходит в 1,2-(9,10-фенантрено)-циклопентенон-4 (**IX**), восстановление которого по Кинжнеру приводит к **VIII**, **IX** при восстановлении $NaBH_4$ переходит в 1,2-(9,10-фенантрено)-циклопентенол-4 (**X**), выход 95%, т. пл. 187,1—188° (из сп.); формиат, т. пл. 179,5—180° (из сп.); ацетат, т. пл. 160—161° (из сп.). **X** при сплавлении с H_3BO_3 образует **VII**, выход 79%. Кривые УФ-спектров **IV** и **V** аналогичны. $(C_6H_5)(C_3H_5)(CN)$-$CCOOC_2H_5$ получен из этилового эфира фенилциануксусной к-ты и $CH_2{=}CHCH_2Br$, выход 55%, т. кип. 174—175°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,5034, d_4^{25} 1,0511. Аналогично получены **II**, выход 87%, т. кип. 119—121°/3,9 *мм*, $n^{25}D$ 1,5131, d_4^{25} 1,0258, и **III**, выход 69%, т. пл. 62—63° (эф.-пентан). Строение **III** подтверждено тем, что при окислении получается вератровая к-та. Промежуточный продукт при получении **III** — этиловый эфир 3,4-диметоксифенилмалоновой к-ты, выход 55%, т. кип. 160—166°/1,5 *мм*, т. пл. 69,5—70,5° (из гексана-бзл.). **IV** получен с выходом 87%, т. пл. 62—63° (из водн. сп., 1 : 1). Строение **IV** доказано гидрированием в ди-

ХИМ

этиловый эфир α-пропил-α-(9-фенантрил)-малоновой к-ты, т. пл. 95—96° (эф.-гексан, 1 : 1), идентичный с продуктом, полученным встречным синтезом. Приведены кривые УФ-спектров **IV** и **V**. Все т-ры плавления исправлены. В. Дашунин

71617. Перегруппировка аллильной группы в трехуглеродной системе. VII. Диэтиловый эфир α-аллил-2-нафтилмалоновой кислоты. Коп, Мейли, Мак-Дауэлл (The rearrangement of allyl groups in three-carbon systems. VII. Diethyl α-allyl-2-naphthalenemalonate. Cope Arthur C., Meili Jay E., MacDowell D. W. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2551—2556 (англ.)

Диэтиловый эфир α-аллил-2-нафтилмалоновой к-ты (I) при 273° (24 часа) и 84,5 *ат* H_2 превращается в диэтиловый эфир *транс*-4-карбоксиметил-1,2-(1,2-нафто)-циклопентенкарбоновой-3 к-ты (*транс*-II) (III — к-та), выход 65%, т. кип. 173—184°/0,49 *мм*, $n^{25}D$ 1,5580—1,5602. *Транс*-II омыляют спирт. NaOH в *транс*-III, выход 81%, т. пл. 235,0—235,8° (разл.; из CH_3CN). Строение *транс*-II подтверждено встречным синтезом по схеме: метиловый эфир 1,2-(1,2-нафто)-циклопентенон-5-карбоновой-3 к-ты (IV) восстановлен $NaBH_4$ в метиловый эфир 1,2-(1,2-нафто)-циклопентенол-5-карбоновой-3 к-ты, дающий при дегидратации с помощью P_2O_5 метиловый эфир 1,2-(1,2-нафто)-циклопентадиен-1,3-карбоновой-3 к-ты (V), выход 42%, т. пл. 127,8—128,4° (из эф.), наряду с в-вом неустановленного строения, т. пл. 268,5—269,3°. V с $CH_2(COOCH_3)_2$ дает по р-ции Михаэля триметиловый эфир 4-дикарбоксиметил-1,2- (1,2-нафто)-циклопентенкарбоновой-3 к-ты, выход 53%, т. кип. 200—230°/0,1 *мм*, который при омылении KOH в водн. CH_3OH превращается в *транс*-III. Строение V подтверждено гидрированием над Pd в метиловый эфир 1,2-(1,2-нафто)-циклопентенкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 34,1—35,0° (из петр. эф.), который получается также при восстановлении IV по Клемменсену. С целью дальнейшего подтверждения строения II и III проведены следующие превращения: а) *транс*-III при кипячении 2,5 часа с $(CH_3CO)_2O$ переходит в ангидрид III (VI), выход 81%, т. пл. 151,2—152,8° (бзл.-гексан). VI при действии 1 н. водно-спирт. NaOH (85°, 1 час) дает *цис*-III, т. пл. 213,5—214° (разл.), который при действии $(CH_3CO)_2O$ превращается в VI. VI при действии жидкого NH_3 дает моноамид III, выход 52%, т. пл. 202,8—204° (разл.; из водн. сп.), которому на основании пространственных соображений приписывается строение амида по карбоксилу, соединенному с первичным С-атомом; б) окисление III $K_3(Fe(CN)_6)$ в водн. KOH приводит к нафталиндикарбоновой-1,2 к-те; в) III при действии натронной извести (6,5 часа, 245—250°/0,3 *мм*) превращается в смесь 1,2-(1,2-нафто)-циклопентадиена-1,4 и 1,2-(1,2-нафто)-циклопентадиена-1,3, т. пл. 61,4—62,4°, которая при гидрировании над Pd переходит в 1,2-(1,2-нафто)-циклопентен, выход 84%, т. кип. 85—87°/0,45 *мм*, $n^{25}D$ 1,6268—1,6289 (пикрат, т. пл. 108—109° (из сп.)), идентичный с продуктом восстановления 1,2-(1,2-нафто)-циклопентенона-5 по Кижнеру. I получен конденсацией этилового эфира нафтилуксусной к-ты при кипячении 2,8 часа с $(C_2H_5O)_2CO$ в присутствии C_2H_5ONa с последующим действием $CH_2{=}CHCH_2Br$, выход 97%, т. кип. 198—207°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5520—1,5530, d_4^{25} 1,114. Гидрирование I приводит к диэтиловому эфиру α-пропил-2-нафтилмалоновой к-ты, выход 82%, т. кип. 149,5—151,5°/0,34 *мм*, $n^{25}D$ 1,5421, d_4^{25} 1,098. I при кипячении с водно-спирт. NaOH (5 час.) декарбоксилируется в α-аллил-2-нафтилуксусную к-ту, выход 70%, т. пл. 81,0—82,2° (из воды), ее этиловый эфир, выход 89%, т. кип. 153—155°/1,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5649, т. пл. 25,2—27,0°. Все т-ры плавления исправлены.

В. Дашунин

71618. Синтез алкилфенантренов. Златкис (Synthesis of alkylphenanthrenes. Zlatkis Albert), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 10, 1176—1177 (англ.)

Гидрированием 66%-ного р-ра абиетиновой к-ты в C_6H_6 над Pt/Al_2O_3 при 480° и 3,5 *ат* разгонкой продукта, хроматографированием фракции с т. кип. 315—400° на Al_2O_3 и повторной разгонкой выделены 1-метилфенантрен, выход 5,4%, т. кип. 217—219°/22 *мм*, т. пл. 119—120°; пикрат, т. пл. 137—139°, и 1-метил-7-изопропилфенантрен, выход 16,2%, т. кип. 245—248°/22 *мм*, т. пл. 98—99°; пикрат, т. пл. 124—125°.

Д. Витковский

71619. Синтез 2,3,9-триметил- и 2,3,8,9-тетраметилфенантрена. Карратерс, Грей (Synthesis of 2 : 3 : 9-trimethyl- and 2 : 3 : 8 : 9-tetramethylphenanthrene. Carruthers W., Gray J. D.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2422—2424 (англ.)

Конденсацией 2,3,6-триметилнафталина (I) с янтарным ангидридом (II) получены β-(3,6,7-триметилнафтоил-2) (III) и β-(3,6,7-триметилнафтоил-1)-пропионовая к-та (IV). Из III через γ-(3,6,7-триметилнафтил-2)-масляную к-ту (V), 1,2,3,4-тетрагидро-6,7,10-триметил-4-оксофенантрен (VI) и 1,2,3,4-тетрагидро-6,7,10-триметил-4-оксифенантрен (VII) синтезирован 2,3,9-триметилфенантрен (VIII). Аналогично, из IV через γ-(3,6,7-триметилнафтил-1)-масляную к-ту (IX) и 1,2,3,4-тетрагидро- 6,7,10-триметил- 1-оксофенантрен (X) получен 2,3,8,9-тетраметилфенантрен (XI). Приведены данные УФ-спектров III, IV, VI, VIII, X и XI. К р-ру 15,3 *г* $AlCl_3$ в 60 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 0° прибавлено 10 *г* I и 5,9 *г* II; через 3 часа при 20°, после обычной обработки, получена смесь III и IV, из которой кристаллизацией из CH_3OH выделено 1,3 *г* **IV**, т. пл. 183—188°; метиловый эфир, т. пл. 86°. Остальная смесь к-т обработана CH_2N_2 и кристаллизацией из CH_3OH выделено 1,3 *г* метилового эфира III (XII), т. пл. 93—94°; III, т. пл. 165—172° (из CH_3OH). Смесь 1 *г* XII, 0,5 *г* NaOH и 0,5 *мл* 90%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 8 *мл* диэтиленгликоля кипятили 1 час, затем отогнали воду (3 часа, до 195—200°), выделена V, т. пл. 164° (из бзл.-петр. эф.). К хлорангидриду V (из 0,4 *г* V и 0,4 *г* PCl_5 в 15 *мл* C_6H_6) прибавлено 0,4 *мл* $SnCl_4$ в 0,4 *мл* C_6H_6; через 15 мин. (0°) после разложения смеси получено 0,33 *г* VI, т. пл. 163—164° (из C_6H_{12}). Кипячением 3 часа в эфире с $LiAlH_4$ VI превращен в VII, т. пл. 175—177° (из бзл.). Из 0,15 *г* VII после дегидратации нагреванием с 15 *мг* $KHSO_4$ (10 мин., 180°), перегонки и дегидрирования в токе CO_2 0,1 *г* 30%-ного Pd/C (240°) получен VIII, т. пл. 107—108° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 179—181° (из сп.). Аналогично V, из IV получен IX, выход 90%, т. пл. 155—159° (из бзл.). Из 0,9 *г* IX, после превращения в хлорангидрид и обработки 1 *мл* $SnCl_4$ в C_6H_6 получено 0,9 *г* X, т. пл. 129—130° (из бзл.-петр. эф.). Р-р 0,9 *г* X в C_6H_6 обработан CH_3MgJ (из 6 *г* CH_3J и 1 *г* Mg в эфире), после отгонки эфира кипятили 3 часа; продукт р-ции нагревали с 0,1 *г* 30%-ного Pd/C при 280—290° в CO_2; после хроматографирования на Al_2O_3 выделен XI, т. пл. 106—107° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 167—169° (из сп.).

А. Берлин

71620. Пери-дизамещенные нафтаценовые углеводороды. Этьенн, Рютимейер, (Hydrocarbures naphtacéniques péri-disubstitués. Étienne André, Rütimeyer Bernard), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1585—1588 (франц.)

Ряд производных нафтацена получен методом, описанным ранее (Dufraisse C. и др., C. r. Acad. sci., 1951, **232**, 2061). 1-окси-2-иминоарилметил-3-бензилнафталины I; арил — *о*-толил (Iа), *п*-толил (Iб), α-нафтил (Iв)) синтезированы действием на 3-бензил-2-цианонафтол-1 4—5-кратного избытка ариллития [II, где арил — фенил (IIа), *о*-толил (IIб), *п*-толил (IIв),

α-нафтил (IIг)] в эфире (охлаждение, N_2; ~ 20°, 2 часа) с последующим разложением ледяной водой и извлечением C_6H_6; перечисляются полученный I, исходный II, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель): **Iа**, **IIб**, 84, 201—202 (из C_3H_7OH); **Iб**, **IIв**, 90, 199—200 (из циклогексана); **Iв**, **IIг**, 92, 198—199 (из C_3H_7OH). Диацетильные производные (**IIIа-в**) получены ацетилированием I избытком $(CH_3CO)_2O$ в C_6H_6 или эфире; перечисляются III, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель): **IIIа**, 77, 164—165 (из сп.); **IIIб**, 91, 139—140 (из циклогексана); **IIIв**, 93, 157—158 (из циклогексана). 9-арилнафтаценоны-12 (**IVа-в**) синтезированы: а) циклизацией III действием 100%-ной H_3PO_4 + +5—10% P_2O_5 (Dufraisse C. и др., C. r. Acad. sci., 1951, **233**, 1401); перечисляются IV, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель): **IVа**, 30, 209—210 (из циклогексана-бзл.); **IVб**, 72, 210—211 (из CH_3COOH); **IVв**, 35, 215—216 (из циклогексана-бзл.); б) гидролизом 9-амино-12-оксинафтацена 15%-ной HCl в запаянной трубке получен 9-оксинафтаценон (**V**), выход 85—90%; р-цией бензольного р-ра **V** с эфирным р-ром соответствующего арилмагнийбромида (N_2, охлаждение, 20—25 мин., кипячение 1 час) синтезированы **IVа** (выход 40%), **IVв**, (выход 58%) и 9-фенилнафтаценон-12, выход 55%, т. пл. 189—190 и 202—203° (из циклогексана-бзл.). 9-арилнафтаценхиноны-11,12 (**VIа-в**) получены окислением **IV** током воздуха в диоксане или ацетоне в присутствии избытка 10%-ного р-ра CH_3OK; перечисляются **VI**, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель): **VIа**, 60, 243—244 и 255—256 (из циклогексана-бзл.); **VIб**, 85, 275—276 (из CH_3COOH); **VIв**, 64, 235—236 и 253—254 (из циклогексана-бзл.). Пери-диарилнафтацены (**VIIа-в**) синтезированы р-цией эфирного р-ра **II** и эфирного р-ра **IV** (N_2, ~ 20°, кипячение 5 мин.) с последующим разложением подкисленной водой; перечисляются **VII**, исходные **IV** + **II**, выход в %, т. пл. в °C (из C_3H_7OH): **VIIа**, **IVб** + **IIа**, 64, 188—189; **VIIб**, **IVб** + **IIв**, 75, 270—271; **VIIв**, **IVв** + **IIа**, 70, 269—270. Изучены спектры поглощения **Iа-в** и **VIIа-в** в УФ- и видимой области, приведены $\lambda_{макс}$ и $\lg \varepsilon$. А. Сергеев

71621. 9-аминонафтацен и его 12-фенилпроизводное. Этьенн, Рютимейер (Amino-9 haphtacène et dérivé phénylé en 12. Étienne André, Rütimeyer Bernard), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1588—1595 (франц.)

Изучена возможность получения аминопроизводных нафтацена, не содержащих иные функциональные группы. 9-аминонафтаценхинон-11,12 (**I**) получен пропусканием воздуха через р-р 0,036 *г* 9-аминонафтаценона-12 (**II**) в 3 *мл* ацетона и 0,5 *мл* 10%-ного р-ра CH_3OH (0,5 часа), с последующим выливанием в подкисленную воду и извлечением C_6H_6, выход 11%, т. пл. 272—273° (из ксилола); одновременно образуется димер, выход 58%, т. пл. 317—318°. 9-амино-11,12-дигидронафтацен (**III**) получен восстановлением 0,5 *г* **II** в 100 *мл* безводн. эфира, 0,7 *г* $LiAlH_4$ (N_2, 15 мин.) и последующим разложением 7 *мл* водн. спирта, выход 85%, т. пл. 173—174° (из C_3H_7OH); из маточного р-ра выделено 2—3% **I**. Ацетилирование 0,22 *г* **III** в 12 *мл* эфира, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 20 мин.) дает ацетильное производное **III** (**IV**), выход 80%, т. пл. 245—246° (из C_3H_7OH-толуола). 9-аминонафтацен (**V**) получен нагреванием 0,154 *г* **III** и 0,022 *г* S (1—2 *мм* рт. ст., 200°), выход 66%, очищен возгонкой, т. пл. 262—263°. Хлоргидрат 9-имино-9,10-дигидронафтацена (**VI**) получен пропусканием газообразного HCl в р-р 0,053 *г* **V** в 10 *мл* C_6H_6 и 10 *мл* эфира, выход 90%, т. пл. 220° (разл.). 9-ацетаминонафтацен (**VII**) синтезирован: а) нагреванием смеси 0,15 *г* **IV** и 18 *мг* S (0,01 *мм* рт. ст., 200—205°, 7 час.), выход 65%, т. пл. 279—280° (из C_3H_7OH); б) ацетилированием **V** $(CH_3CO)_2O$ в C_6H_6, выход 45%. 9-имино-10-кето-9,10-дигидронафтацен (**VIII**) получен пропусканием воздуха через р-р 0,07 *г* **V** в 50 *мл* смеси C_6H_6 и эфира (1 : 1) (25 мин.), выход 75%, т. пл. 236—237° (из бзл.). 9-амино-12-окси-11,12-дигидро-12-фенилнафтацен (**IX**) синтезирован р-цией 30 *мл* р-ра 0,53 *г* **II** и 4—5 *мг* гидрохинона в C_6H_6 и р-ра C_6H_5MgBr (из 0,45 *г* Mg и 13 *мл* C_6H_5Br в 15 *мл* эфира) (N_2, 20°, 40—25 мин., кипячение 10 мин.), выход 75%, т. пл. 171—172° (разл.; из циклогексана-бзл.). Хлоргидрат 9-имино-9,10-дигидро-12-фенилнафтацена (**X**) получен действием 1 *мл* конц. HCl на р-р 0,71 *г* **IX** в 10 *мл* CH_3COOH (80°, 15 мин.), выход колич., т. пл. 205—207° (разл.). 9-амино-12-фенилнафтацен (**XI**) выделен при действии 1,5 *мл* 10%-ного р-ра CH_3OK на р-р 0,3 *г* **X** в 3 *мл* спирта (70—80°, 3 мин.), выход 25%, т. пл. 228—229° (из хлф.-CH_3OH). 9-ацетамино-12-фенилнафтацен (**XII**) получен 3 путями: а) действием 0,5 *мл* CH_3COCl или $(CH_3CO)_2O$ на р-р 0,023 *г* **XI** в 5 *мл* C_6H_6 (~ 80°, 10 мин.), выход 72%; б) ацетилированием **X** $(CH_3CO)_2O$ в C_6H_6, выход 60%; в) ацетилированием и дегидратацией **IX**, выход 70%, т. пл. 254—255° (из C_3H_7OH). Гидролиз 0,025 *г* **XI** 3 *мл* 15%-ной HCl (140—150°, 1 час) привел к 12-фенилнафтаценону-9 (**XIII**), выход 64%, т. пл. 187—188° и 202—203° (из бзл.-циклогексана). 9-имино-10-кето-9,10-дигидро-12-фенилнафтацен (**XIV**) получен окислением р-ра 0,25 *г* **XI** в 70 *мл* смеси C_6H_6 + эфир (1 : 1) воздухом (0,5 часа), выход 76%, т. пл. 290—291° (из толуола). 12-фенилнафтаценхинон-9,10 (**XV**) получен: а) гидролизом 2 *мл* р-ра 0,13 *г* **XIV** в CH_3COOH + несколько капель конц. HCl (~ 120°, 0,5 часа), выход колич.; б) окислением 0,015 *г* **XI** в 1 *мл* CH_3COOH и небольшом кол-ве конц. H_2SO_4 0,03 *г* $K_2Cr_2O_7$ (100—105°, 20 мин.), выход 60%, т. пл. 283—284° (из CH_3COOH). На основании изучения спектров поглощения **III**—**VIII**, **X**—**XII** и **XIV** в УФ- и видимой области сделан вывод, что **V** и **XI** представляют амино-, а их соли — таутомерную иминоформу; приведены $\lambda_{макс}$ $\lg \varepsilon$ и кривые спектров. А. Сергеев

71622. Диарилфениленнафтаценовое производное тетраметоксирубрена. Перроне (Diarylphénylène-naphtacène dérivant d'un rubrène tétraméthoxylé. Perronnet Jacques), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 8, 1053—1056 (франц.)

Для выяснения строения в-ва (**I**), образующегося в качестве примеси при синтезе тетраметоксирубрена (**II**) из *бис*-(*п*-метоксифенил)-фенилэтинилкарбинола, был получен триметоксидифенилфениленнафтацен (**III**). Оксикетон (**IV**), полученный из **II** через промежуточную перекись **II**, восстанавливают $LiAlH_4$ в р-ре тетрагидрофурана; продукт р-ции состава $C_{78}H_{62}O_9$, т. пл. 298—299° (разл.), имеет, по-видимому, строение (**V**) и дегидратируется до **III**, т. пл. 263—264° (разл.). Спектры поглощения **I** и **II** в видимой области очень близки. **III** образуется также при пиролизе (320°) тетраметоксипсевдорубрена (**VI**) (РЖХим, 1957, 790), что подтверждает строение **VI**, предложенное в цитированной работе. Разбирается возможный механизм пиролиза с электронной точки зрения. И. Леви

71623. Хризенхинонфенилгидразоны. Вейсс-Берг, Вицингер (Zur Kenntnis der Chrysenchinonphe-

hylhydrazone. Weis-Berg Ellinor, Wizinger R.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 4, 1060—1061 (нем.)

Для решения вопроса о строении ранее описанного (Liebermann, Liebigs Ann. Chem., 1900, **311**, 262), хризенхинонфенилгидразона синтезированы оба изомерных хризенхинонмоно-*n*-нитрофенилгидразона (окси-*n*-нитробензолазохризена). 2-окси-1-(4′-нитробензолазо)-хризен получен р-цией р-ра 2,5 *г* 2-оксихризена в 100 *мл* пиридина и диазораствора из 1,3 *г* *n*-$NO_2C_6H_4$-NH_2, 5 *мл* воды, 3 *мл* конц. HCl и 0,8 *г* $NaNO_2$ (30 мин.), т. пл. 245—246° (разл.; пиридин + вода, 2 : 1). 1-окси-2-(4′-нитробензолазо)-хризен получен р-цией 0,52 *г* хризенхинона (I) и 0,31 *г* *n*-$NO_2C_6H_4NHNH_2$ в лед. CH_3COOH (~ 120°, 30 мин.), т. пл. 257—258° (разл.). Аналогично р-цией 0,52 *г* I и 0,4 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$ или 0,49 *г* 2,4,6-$(NO_2)_3C_6H_2NHNH_2$ в лед. CH_3COOH (~ 118°, 1 час, соответственно 3 часа) получены: 1-окси-2-(2′,4′-динитробензолазо)-хризен, т. пл. 322—323° (разл.), и 1-окси-2-(2′,4′,6′-тринитробензолазо)-хризен, т. пл. 280—281° (разл.). Сделан вывод, что при действии арилгидразинов на I образование арилгидразонов происходит в положении 2. А. Сергеев

71624. Новые синтезы циклополиенов. Сообщение IV. О реакции 2,2′-дилитийфенила с хлоридами металлов; пример синтеза поли-*о*-фениленов. Виттиг, Леман (IV. Mitteilung über neuartige Synthesen von Cyclopolyenen. Über die Reaktionsweise von 2,2′-Dilithium-diphenyl gegenüber Metallchloriden; gleichzeitig ein Beitrag zur Synthese von Poly-*o*-phenylenen. Wittig Georg, Lehmann Günther), Chem. Ber., 1957, **90**, № 6, 875—892 (нем.)

При р-ции 2,2′-дилитийдифенила (I) с хлоридами металлов стойкие металлоорганич. соединения (МОС) образуют лишь металлы с заполненными внутренними электронными оболочками (напр., Hg^{2+}, Zn^{2+}); хлориды металлов от Ti до Ni с незаполненной *d*-оболочкой образуют промежуточно, по-видимому, чрезвычайно нестойкие МОС, распадающиеся с выделением металла и радикалов, дающих затем поли-*о*-дифенилы (Ti^{4+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}) или циклич. поли-*о*-фенилены (Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}). Строение этих углеводородов рассмотрено на основе модельных представлений и подтверждено спектроскопически. Дифениленртути (II), которой ранее (РЖХим, 1955, 40125) придавалось строение 9-меркурафлуорена, на основании эбуллиоскопич. данных, высокой т-ры плавления и рассмотрения модели приписано строение циклич. тетрамера *о*-$((C_6H_4)_2Hg)_3C_6H_4C_6H_4Hg$; аналогичное строение приписано дифениленцинку (III). I получен р-цией 2,2′-дийоддифенила (IV) с избытком Li в эфире (~36°, 90 мин.), выход 97%. При р-ции 17 ммолей I с 17,5 ммоля IV в 100 *мл* эфира (~20°, 21 сутки; 63°, 2 суток) хроматографированием продуктов р-ции выделен дийол-*о*-сексифенил, выход 37 *мг*, т. пл. 232—233°, наряду с дифенилом (V), тетрафениленом (Va) (циклооктатетраеновый цикл, конденсированный с 4 бензольными ядрами) (т. пл. 232—233°), неизмененным IV и в-вом неустановленного строения, т. пл. 158,5—159°. II синтезирована по описанному методу (Liebigs Ann. Chem., 1951, **571**, 192), выход 97%, т. пл. 335—336°. III синтезирован р-цией р-ра 20 ммолей безводн. $ZnCl_2$ в эфире и 20 ммолей 0,2 н. эфирного р-ра I (~20°, 8 час.), т-ра плавления полуэфирата 50° и затем 365°. Взаимодействием 10 ммолей C_6H_5COCl и 2 ммолей III в тетрагидрофуране (65°, 1 час) получен бензоат 9-фенилфлуоренола-9, выход 66%, т. пл. 174,5—175,5° (из сп.). Это же в-во получено р-цией флуоренона, C_6H_5Li и C_6H_5COCl в эфире; в смешанной пробе и при мелком растирании т. пл. 187,5—188,5° (диморфизм). При р-ции 20 ммолей $TiCl_4$ в 20 *мл* абс. эфира и 43 ммолей I в 240 *мл* эфира (—70°, 3 суток), с последующим разложением 50 *мл* воды и отделением от металлич. Ti выделены после хроматографирования на Al_2O_3: 1,2-6,7-дибензпирен (VI), выход 2%, т. пл. 348,5—350° (из бзл.), V, выход 43%, и *о*-кватерфенил $C_6H_5C_6H_4C_6H_4C_6H_5$ (VII), выход 2%, т. пл. 116—118°. При аналогичной р-ции эквивалентных кол-в безводн. $CuCl_2$ и I в эфире выделены V и VII с выходом 20 и 21%, а с $MnCl_2$ — 53 и 58% соответственно. Р-ция с $FeCl_2$ проведена следующим образом: А) к суспензии 16 ммолей $FeCl_2$ в эфире прибавлен р-р 18 ммолей I в 110 *мл* эфира (—70°, 3 суток); смесь разложена водой, затем разб. HCl (3—4 часа); после хроматографирования выделены (в скобках выход в %): V (34), VII (3), *о*-сексифенил (VIII) (5), т. пл. 216—217° (из C_6H_{12}), и *о*-октифенил (IX) (1,4), т. пл. 312—320°; Б) смешивают реагенты при —70°, далее смесь нагревают до +3° (15 мин.), охлаждают до —30°, вновь нагревают до +3° (25 мин.), охлаждают до —30° и нагревают до 20° (1 час); выделены (в скобках выход в %): V (79), VII (1), VIII (5) и октафенилен (X) (0,3), т. пл. 420—424°. При р-ции 10 ммолей $CoCl_2$ в 10 *мл* абс. эфира с р-ром 10,6 ммоля I в 46 *мл* эфира (саморазогревание; 20°, несколько суток), с последующим разложением 20 *мл* воды выделены 328 *мг* V, 43 *мг* VII, 128 *мг* VIII, 21 *мг* Va, 21 *мг* гексафенилена (XI), т. пл. 334—335° (из бзл.), и 80 *мг* X, т. пл. 424—425° (из бзл.). Р-ция с солями Ni протекает еще легче: к 21 ммоля $NiCl_2$ в эфире прибавлен 21 ммоль I в 107 *мл* эфира (саморазогревание; 85 мин); после обычной обработки реакционной смеси выделены V, X и Va с выходами 22, 6 и 44% соответственно; аналогичные результаты получены при —50° (15 час.). Приведены кривые ИК-спектров Va, VII—XI и УФ-спектров VI—VIII и X—XI. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 4344. А. Сергеев

71625. Превращение 2-(β,β-дикарбметоксиэтил)-фурана в *м*-оксибензойную кислоту. Эльминг (Transformation of 2-(β,β-dicarbomethoxyethyl)-furan into *m*-hydroxybenzoic acid. Elming Niels), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 10, 1664—1666 (англ.)

2-(β,β-дикарбметоксиэтил)-фуран (I), получающийся вместе с диметиловым эфиром дифурфурилмалоновой к-ты (II) при конденсации диметилового эфира малоновой к-ты (III) с хлористым фурфурилом (IV), превращен электролизом в H_2SO_4 в 2,5-диметокси-2-(β,β-дикарбметоксиэтил)-2,5-дигидрофуран (V), из которого при нагревании с р-ром NaOH получены *м*-оксибензойная (VI) и *транс*-2-фуранакриловая (VII) к-ты. V гидрирован в CH_3OH над скелетным Ni (3 часа, 100 *ат*) в 2,5-диметокси-2-(β,β-дикарбметоксиэтил)-тетрагидрофуран, выход 83%, т. кип. 129—131°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4499. К р-ру 2,8 *г* Na в 60 *мл* CH_3OH добавляют 0,128 моля III, приливают по каплям (20 мин., 30—40°) 0,123 моля IV, размешивают 10 мин., кипятят 1 час, отгоняют CH_3OH, продукт извлекают эфиром, перегоняют и получают I, выход 48%, т. кип. 83—88°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4667, и II, выход 10%, т. пл. 67—69° (из эф.). 0,02 моля I, 0,412 *г* конц. H_2SO_4 и 45 *мл* CH_3OH подвергают электролизу (см. РЖХим, 1956, 54435) и получают V, выход 74%, т. кип. 129—132°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4560. 15 ммолей V и 45 *мл* 1 н. р-ра NaOH кипятят 1 час, р-р подкисляют конц. HCl, кипятят 1 час, концентрируют, отделяют осадок, который возгоняют при 110—120°/0,05 *мм* и получают VII, выход 2%, т. пл. 140—142°; из фильтрата извлекают эфиром VI, выход 26%, т. пл. 197—200° (из воды).

Д. Витковский

71626. α-Окиси алкилфуриловых спиртов. Азановская М. М., Пансевич-Коляда В. И., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 384—387

Окислением гидроперекисью ацетила (I) этил-(II), *н*-пропил-(III), *н*-бутил-(IV) и изоамил-(V)-фурило-

вого спиртов получены спиртоокиси: 2-(1-оксипропил)-(VI), 2-(1-оксибутил)-(VII), 2-(1-оксиамил)-(VIII) и 2-(4-метил-1-оксиамил-(IX)-оксидо-2,3-фуран. Разложение VIII с образованием *н*-валерианового альдегида (X) подтверждает, что спирт. группа VIII находится в α,β-положении к окисному кольцу. Из C_2H_5MgBr и фурфурола (XI) получают II, т. кип. 62,5—63,5°/5 *мм*. К 13 *г* II в эфире при 20—25° прибавляют 18 *г* 90%-ной I, через 24 часа к смеси прибавляют Na_2CO_3 и выделяют VI, выход 48%, т. пл. 69,5—71° (из петр. эф.). 18,9 *г* III (из C_3H_7MgBr и XI), т. кип. 92—94°/12 *мм*, окисляют 10,6 *г* 96%-ной I и получают VII, выход 62,7%, т. пл. 57,5—59,5° (из бзл.+ + петр. эф.). Окислением 24,5 *г* IV (из C_4H_9MgBr и XI), т. кип. 85,5—86°/6 *мм*, 15 *г* 92%-ной I получают VIII, выход 72,6%, т. пл. 82—83° (из CCl_4). 48 *г* V (из $C_5H_{11}MgBr$ и XI), т. кип. 117—118,5°/16 *мм*, окисляют 22,5 *г* 90%-ной I, выделяют IX, выход 30%, т. пл. 60—61,5° (из петр. эф.). 3,4 *г* VII и 0,8 *г* $ZnCl_2$ нагревают 3 часа при 100° и при 150—170°, дистиллат обрабатывают димедоном (XII) и выделяют аддукт XII с X, т. пл. 105—106° (из водн. сп.). Т. Краснова

71627. Синтез гексагидро-(3,4-3',4')-фурофуроновой системы — основного ядра природных резинолов. **Галстухова Н. Б.**, Мед. пром-сть СССР, 1957, № 1, 33—38; Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 6, 1276—1279

Восстановлением рацемич. дибензоилянтарного эфира (I), т. пл. 74—78°, $LiAlH_4$ в 2,3-ди-(α-оксибензил)-бутандиол-1,4 (II), т. пл. 147,5—148°; тетраацетат, т. пл. 143—143,5°, и дегидратацией II в присутствии $KHSO_4$ при 150—200°/13 *мм* синтезирован 2,5'-дифенилгексагидро-(3,4-3',4')-фурфуран (III), т. пл. 72,5—74°, строение которого доказано гидрированием над Pd/C в 2,3-дибензилбутандиол-1,4, т. пл. 87—88°, полученный также восстановлением *d,l*-дибензилянтарной к-ты $LiAlH_4$. В тех же условиях из *мезо*-формы I, т. пл. 128—130°, получен изомер II, т. пл. 137—138,5°, тетраацетат, т. пл. 112—113°, циклизующийся в присутствии $KHSO_4$ (110—170°/9 *мм*) в 2,5-дифенилгексагидро-(3,4-3',4')-фурфуран (IV), т. пл. 88,5—90°, превращающийся при восстановлении над Pd/C в 3,4-дибензилтетрагидрофуран, т. пл. 65,5—67°. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что β-дибензоилянтарный эфир Кнорра, т. пл. 128—130°, является *мезо*-формой, а γ-изомер (т. пл. 74—78°) — рацематом. Метод применен в синтезе *d,l*-сезамина. IV нитрован HNO_3 (*d* 1,5) в лед. CH_3COOH в динитропроизводное, т. пл. 156,5—157,5°; III в аналогичных условиях распадается. Д. Витковский

71628. Изучение нитрования производных фурана. **Нисида, Сато, Сато** (フラン化合體のニトロ化について. 西田壽美, 佐藤智敬, 佐藤讓), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1955, **31**, № 6, 430—435 (японск.)

Метиловый эфир (МЭ) фуранкарбоновой-2 к-ты в $(CH_3CO)_2O$ нитруют дымящей HNO_3 по известному методу (Marquis M. R., C. r. Acad. Sci., 1901, **132**, 140), насыщают Na_2CO_3 до pH 9, дают стоять 1 час при 30°, размешивают 30 мин. и получают МЭ 5-нитрофуранкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 81° (из CH_3OH). При 0° и pH 7, 3 и 6 были получены в-ва с т. пл. 103—104,5°, 99—102° и 99—101° соответственно. Показано, что они являются изомерами, имеющими состав $C_8H_9O_7N$. Р. Ж.

71629. Антибактериальные свойства пиронов. V. **Мияки, Ямагиси, Такахаси** (抗菌性ピロン誘導體に關する研究. 第5報. 宮木高明, 山岸三郎, 高橋明), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 4, 433—436 (японск.; рез. англ.)

С целью изучения антибактериальных и противогрибковых свойств синтезированы следующие соединения (в скобках указан выход и т-ра кипения или плавления): изодегидрацетовая к-та (I), этиловый, изоамиловый (52%, т. кип. 175—178°/7 *мм*) циклогексиловый (58%, т. кип. 200—207°/9 *мм*), фениловый (75%, т. пл. 109°), *о*-крезиловый (78%, т. пл. 85—87°) и α-нафтиловый (72%, т. пл. 152—153°) эфиры I, а также 3'-изодегидрацетил-(6-метил-3,4-дигидро-1,2-пирандион-2,4); анилид I; 3-Br-I; парасорбиновая к-та; метиловый эфир лактона триацетовой к-ты; дегидрацетовая к-та (II); метиловый и этиловый эфиры II; 3-ацетил-5,6-дигидро- и 3-ацетил-3,4,5,6-тетрагидро-(4,6,6-триметил-1,2-пиранон-2); 4-ацетил- и 4-метилкумарин и ацетилдимедон. Синтезированные соединения испытаны против *P. luteum, M. mecedo, C. albicans, Asp. niger, Willia anomala, St. aureus, Sh. dysentriae, S. typhi, E. coli, Sh. flexneri, S. enteritidis.* Найдено, что противогрибковая активность пироновых соединений зависит от наличия CO-группы в 4 положении; введение COOH-группы в 5 положение пиронового кольца сообщает им антибактериальные свойства. Установлено, что *транс, транс-* и *транс, цис*-сорбиновые к-ты обладают почти одинаковой активностью. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 68845. М. Колосова

71630. Синтез 6-оксифлавонолов реакцией Альгара—Флинна. **Рау, Рао** (Synthesis of 6-hydroxy flavonols by algar Flynn reaction. Row L. Ramachandra, Rao C. Someswara), Current Sci., 1956, **25**, № 12, 393—394 (англ.)

При конденсации 2,5-диоксиацетофенона с ароматич. альдегидами образуются не халконы (см. Vyas G. N., Shah N. M., J. Ind. Chem. Soc., 1949, **26**, 273), а смесь халконов с соответствующими флаванонами, легко разделяемая кристаллизацией из ацетона или петр. эфира; этим путем получены (указаны т. пл. в °C) 2',5'-диокси- (172—174) и 2',5'-диокси-4-метокси- (142—143)-халконы и 6-окси- (205—206) и 6-окси-4'-метокси-(178—180)-флаваноны, окисленные с 70—75%-ными выходами в 2 н. NaOH 30%-ной H_2O_2 в 3,6-диокси-(232—233) и 3,6-диокси-4'-метокси-(273—274)-флавоны; по-видимому, для получения 6-оксифлавонолов нет надобности в разделении халконов и флаванонов, а целесообразно подвергать окислению непосредственно образующуюся при конденсации смесь продуктов. 6-метокси- и 6,4'-диметоксифлаваноны также окислены в описанных условиях в соответствующие флавонолы. Д. Витковский

71631. О некоторых новых 3-ацилкумаринах. **Бyу Хой, Лок, Сыёнг** (Sur quelques acyl-3 coumarines nouvelles. Buu-Hoi N. P., Loc T. B., Xuong N. D.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 561—563 (франц.)

С целью получения новых в-в седативного и антимитотич. действия конденсацией ацето-(I), *н*-бутирил-, *о*-хлорбензоил-, или (теноил-2)-уксусных эфиров с *о*-ванилином, β-резорциловым альдегидом, или 5-галоид-, 5-бензил- или 3,5-дигалоидсалициловыми альде-

III R = CH_3; IV R = *н*-C_3H_7; V R = = 2-ClC_6H_4, R' = R" = H, R‴ = OCH_3; VI R = тиенил-2; VII R = OC_2H_5; VIII R = = OH III, VI - VIIIa R'=Br, R" = R‴ = H; б R' = R‴ = Br, R" = H; в R' = R‴ = Cl, R" = H; г R' = R" = H, R‴ = OCH_3; д R'=Cl, R" = R‴ = H; е R' = R‴ = J, R" = H; ж R' = $C_6H_5CH_2$, R" = R‴ = H; з R' = R‴ = H, R" = OH

гидами в присутствии пиперидина (II) синтезированы 3-ацилкумарины (IIIa-г), (IVa-ж), и (VIa-з); аналогично из малонового эфира и соответствующих *о*-оксиальдегидов получены этиловые эфиры (VIIa-г) кумаринкарбоновых-3 к-т (VIIIa-г), хлорангидриды которых действием NH_3 превращены в амиды (A). К теплой смеси 2 *г* 5-бромсалицилового альдегида и 1,5 *г* I приливают 3—4 капли II и через 24 часа отделяют IIIa, выход 2,1 *г*, т. пл. 223° (из бзл.). Анало-

XUM

тично в миним. кол-ве спирта или без р-рителя получают (указано в-во, т. пл. в °С): **IIIб**, 219 (из бал.-сп.); **IIIв**, 177 (из сп.); **IIIг**, 174 (из сп.); **IVа**, 167 (из ацетона-сп.); **IVб**, 196 (из ацетона); **IVв**, 165 (из сп.); **IVг**, 119 (из сп.); **IVд**, 156 (из сп.); **IVе**, 216, (из ацетона); **IVж**, 134 (из сп.); **V**, 144 (из сп.); **VIа**, 204 (из ацетона-сп.); **VIб**, 220 (из ацетона-сп.); **VIв**, 207 (из ацетона-сп.); **VIг**, 173 (из сп.); **VIд**, 197 (из ацетона-сп.); **VIе**, 256 (из ацетона); **VIж**, 141 (из CH_3OH); **VIз**, 268 (из бзл.-сп.); аналогично получают **VIIа** 166 (из сп.), гидролизуемый спирт. р-ром NaOH в **VIIIа**, 198; А, 218 (из бзл.); **VIIб**, 169 (из бзл.-сп.); **VIIIб**, 223 (из CH_3COOH); А, 276 (из бзл.); **VIIв**, 181 (из бзл.-сп.); **VIIIв**, 209 (из CH_3COOH); А, 248 (из бзл.); **VIIг**, (не кристаллизуется); **VIIIг**, 212 (из CH_3COOH); А, 247 (из сп.). Д. Витковский

71632. Новый синтез флавона, включающий циклизацию с перемещением ароматического хлора. Саутуик, Керкнер (A new synthesis of flavone involving cyclization via displacement of arimatic chlorine. Southwick Philip L., Kirchner Jack R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 689—691 (англ.)

Внутримолекулярная циклизация β-морфолино-2-хлорхалкона (I), полученного взаимодействием *о*-хлорфенилбензоилацетилена (II) с морфолином (III), приводит к хлористому 4-морфолинофлавилию (IV), который при гидролизе превращается в флавон (V). Р-р 0,7 *г* **III** в 1 *мл* эфира смешивают с р-ром 1,9 *г* **II** в 10 *мл* эфира и после испарения эфира при ~ 20° получают **I**, выход 92%, т. пл. 98—99° или 113—114° (из петр. эф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 246 и 340 *мμ* (ε 21.200, 11.100). При кипячении (3,5 часа) 2,3 *г* **I** в 40 *мл* *н*-бутилового эфира получают **IV**, выход 43%, т. пл. 235—237° (разл.), и выделяют 1,1 *г* **I**; р-р 1 *г* **IV** в 20 *мл* воды подкисляют 6 н. HCl и экстрагируют эфиром **V**, выход 59%, т. пл. 96—97° (из петр. эф.). 5 *г* **II** в 30 *мл* **III** кипятят 10 час., охлаждают, фильтрат разбавляют равным объемом эфира, снова отфильтровывают хлоргидрат **III**, фильтрат упаривают, масло растирают с водой, затем с 6 н. HCl, осадок растворяют в эфире, упаривают, остаток растирают с петр. эфиром и получают **V**, выход 74%. В. Яшунский

71633. Синтез флаваноидов и родственных им соединений с замещенными ядрами. V. О структуре флавона, образующегося при расщеплении гинкгетина. 2. Синтез метиловых эфиров 8-(β-анизоилэтил)-5,7,4′-триоксифлавона. Накадзава, Мацуура (フラボノイド及び近緣化合物の核置換體の合成研究. 第5報. 8-(3-アニソイルエチル)-5,7.4′-トリヒドロキシフラボンのメチルエーテル類の合成ギンクゲチン分解フラボンの化學構造について. その2. 中澤浩一, 松浦信), 藥學雜誌, Якугаку дзасси. J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 1, 68—71 (японск.; рез. англ.)

С целью исследования строения производного флавона (I), выделенного в результате расщепления гинкгетина, синтезирован 8-(β-анизоилэтил)-5,7,4′-триметокси-I (II) из метилированного в положение 7,8-хлорметилацацетина (III). Конденсация **III** с *п*-$CH_3OC_6H_4COCH_2COOC_2H_5$ (**IV**) с последующим омылением и декарбоксилированием приводит к образованию 8-(β-анизоилэтил)-5-окси-7,4′-диметокси-I (**V**). Метилирование **V** дает **II**, который значительно отличается по свойствам от **I**, полученного из гинкгетина. **II** синтезирован также из 8-(β-карбаминоэтил)-5,7,4′-триметокси-I, полученного из 1-(β-карбоксиэтил)-2-окси-4,6-диметоксибензола (**VI**) путем ацетилирования, метилирования и анизоилирования с последующей перегруппировкой и циклизацией. При омылении **VI** и конденсации с анизолом образуется **II** с малым выходом. 0,44 *г* **IV**, 46 *мг* Na в 1 *мл* спирта и 5 *мл* диоксана (**VII**) нагревают с 0,53 *г* **III** (30 мин., 90°), прибавляют CH_3COOH и воды, осадок смешивают с 5 *мл* **VII** и 5 *мл* 10%-ного KOH, выделяют **V**, выход 88%, т. пл. 198° (из этилацетата); оксим **V**, т. пл. 225°. Метилированием 0,22 *г* (4 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 40%-ный р-р KOH) получают 0,12 *г* **II**, т. пл. 152°. 3,4 *г* **VI**, 20 *мг* CH_3CN и 80 *мл* сухого эфира смешивают с 20 *г* $ZnCl_2$, пропускают сухой HCl, через 10 дней (закрытый сосуд) отгоняют эфир, обрабатывают остаток водой и р-ром NH_4OH, выделяют 2.1 *г* 2.4.6,3-$HO(CH_3O)_2(HOOCCH_2CH_2)C_6HCOCH_3$ (**VIII**), выход 53%, т. пл. 179° (из разб. CH_3COOH). Метилирование 0,3 *г* **VIII** путем кипячения с $(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3 дает 0,2 *г* 2,3.4,6-$HO(CH_3OOCCH_2CH_2)(CH_3O)_2C_6HCOCH_3$ (**IX**), т. пл. 147° (из лигр.). 0,56 *г* **IX** в 10 *мл* C_5H_5N нагревают 2 часа при 110° с 2 *г* *п*-$CH_3OC_6H_4COCl$, обрабатывают спиртом (30 мин.) и затем 20%-ным р-ром HCl, выделяют 2,3,4.6-$(CH_3OC_6H_4OCO)(CH_3OOCCH_2CH_2)$-$(CH_3O)_2C_6HCOCH_3$ (**X**), выход 60%. т. пл. 121°. Нагревают 30 мин. 0,42 *г* **X**. 0,18 *г* $NaNH_2$ и 10 *мл* ксилола при 110°, добавляют воду, пропускают CO_2 и выделяют 0,15 *г* амида 2.3.4,6-$HO(ROCCH_2CH_2)(CH_3O)_2C_6$-$HCOCH_2COC_6H_4OCH_3$ (**XI**; R = NH_2); из фильтрата CH_3COOH осаждает к-ту (**XIa**; R = OH). Нагревание 50 *мг* **XI** в 3 *мл* CH_3COOH с 1 *мл* конц. H_2SO_4 (5 мин., 100°) дает 45 *мг* 8-$(H_2NOCCH_2CH_2)$-5.7,4′-$(CH_3O)_3$-I (**XII**), т. пл. 282°. Аналогично из 30 *г* **XIa** получают 25 *мг* 8-$(HOOCCH_2CH_2)$-5,7,4′-$(CH_3O)_2$-I (**XIII**), т. пл. 259°. **XIII** образуется также при омылении 100 *мг* **XII** (1,5 часа, 110°) $CH_3COOH + H_2SO_4 + H_2O$ (2 : 2 : 1). 100 *мг* **XIII**, 2 капли $C_6H_5OCH_3$ и 2 *г* $(HPO_3)_n$ ($n = 2,5$) нагревают 30 мин. при 100° и выделяют 6 *мг* **II**, т. пл. 143° (или CCl_4). Метилирование 0,5 *г* **VI** ($(CH_3)_2SO_4$, 40%-ный р-р NaOH) дает 0.4 *г* 1-$(HOOCCH_2CH_2)$-2.4,6-$(CH_3O)_3C_6H_2$ (**XIV**), т. пл. 140° (из лигр.); аналогично из 0.5 *г* **VIII** получают 0,45 *г* 3(β-$HOOCCH_2CH_2$)-2.4,6-$(CH_3O)_3C_6HCOCH_3$ (**XV**), т. пл. 116° (из лигр.). 1,2 *г* **XIV**, 0,5 *г* $C_6H_5OCH_3$ и 15 *г* $(HPO_3)_n$ нагревают 30 мин. при 100°, разлагают водой и получают 0,45 *г* 2-(*п*-$CH_3OC_6H_4OCCH_2CH_2$)-1,3,5-$(CH_3O)_3$-C_6H_2, т. пл. 118° (из лигр.). Аналогично его получают из 0,6 *г* **XV**. Из 0,4 *г* **VI**, 0,2 *г* CH_3COOH и 5 *г* $(HPO_3)_n$ аналогично получают 0,3 *г* лактона 1-$(HOOCCH_2CH_2)$-2-HO-4.6-$(CH_3O)_2C_6H_2$, т. пл. 105° (из CH_3OH). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 4361.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 2, 978. K. Kitsuta

71634. Строение изомерных аминометилбензоилбензодиоксанов. Функе (Constitution des aminométhylbensoylbenzodioxans isomères. Funke Albert), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 3, 360—362 (франц.)

На примере синтеза 3-пиперидинометил-7-бензоилбензодиоксана (I) показано остававшееся невыясненным строение описанных ранее аминометилбензоилбензодиоксанов: 3,4-диоксибензофенон конденсирован в присутствии KOH с хлористым бензоилом в (здесь и далее указаны выход в % и т. пл. в °С): 4-бензилокси-3-оксибензофенон (42, 133), превращенный р-цией с эпихлоргидрином в присутствии пиперидина в 4-бензоилокси-3-(γ-хлор-β-оксипропилокси)-бензофенон (80, 90), гидролизованный р-ром HCl в CH_3COOH в 4-окси-3-(γ-хлор-β-оксипропилокси)-бензофенон (76, 115), циклизацией которого в присутствии KOH получен 3-оксиметил-7-бензоилбензодиоксан (90, 108), превращенный через 3-хлорметил-7-бензоилбензодиоксан (т. кип. 185—190°/0,06 *мм*) в хлоргидрат **I** (68, 193). Д. Витковский

71635. Изучение бромирования 5-оксибензотиофена. Мартин-Смит, Гейтс (Bromination studies with 5-hydroxybenzothiophene. Martin-Smith M., Gates Marshall), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6177—6180 (англ.)

Декарбоксилированием 4,6-дибром-5-метоксибензо-

XUM

тиофенкарбоновой-2 к-ты (I) в 4,6-дибром-5-метоксибензотиофен (II), идентичный продукту метилирования действием CH_2N_2 4,6-дибром-5-оксибензотиофена (III), образующегося при прямом бромировании 5-оксибензотиофена (IV) 2 молями Br_2 (см. РЖХим, 1956, 58047), подтверждено строение III. Показано, что характер продуктов дальнейшего бромирования зависит от наличия или отсутствия CH_3COONa в реакционной смеси. Так, при действии 1 моля Br_2 на III в CH_3COOH в присутствии CH_3COONa получается неустойчивый при 20° 4,5-дигидро-5-кето-4,4,6-трибромбензотиофен (V); в отсутствие CH_3COONa — 5 окси-3,4,6-трибромбензотиофен (VI), строение которого явствует из того, что он образуется и при бромировании (с добавкой CH_3COONa) 3-бром-5-оксибензотиофена 2 молями Br_2. Подобно этому при бромировании V 1 молем Br_2 в CH_3COOH в присутствии CH_3COONa получен 4,5-дигидро-5-кето-3,4,4,6-тетрабромбензотиофен, т. пл. 133—134°; в отсутствие CH_3COONa — 5-окси-2,3,4,6-тетрабромбензотиофен (VII) (выход 75%, т. пл. 202—204°), окисленный HNO_3 в 2,3,6-трибромбензотиофенхинон-4,5 (VIII). IV при действии $Na_2S_2O_4$ в водн. спирте превращается в III, а при действии HBr в CH_3COOH — в смесь III и VI. При хлорировании IV в CH_3COOH с добавкой CH_3COONa, вопреки литературным данным (см. Fries K. и др., Liebigs Ann. Chem., 1936, 527, 83), получено в-во, которому по аналогии с III приписано строение 4,6-дихлор-5-оксибензотиофена (IX). Показано, что при описанных р-циях бромирования образуются следы 4,5-хинона. Напр., при получении 4,6-дибром-5-оксибензотиофенкарбоновой-2 к-ты (X) из маточного р-ра выделен 2-карбокси - 7-(цианокарбэтоксиметил) - бензотиофенхинон-4,5 (XI). Отмечено сходство р-ций бромирования и нитрования III и 1-бром-β-нафтола. III действием HNO_3 превращен в 6-бром-5-окси-4-нитробензотиофен (XII). Метиловый эфир I, т. пл. 140—142° (из сп.), гидролизуют горячим водно-спирт. р-ром КОН в I, т. пл. 308—310° (разл.; из сп.); смесь Ва-соли I (из 0,4 *г* К-соли I) с тройным кол-вом $Ba(OH)_2$ нагревают при 360°/10^{-4} *мм*, или 0,225 *г* III в 30 *мл* эфира и эфирный р-р CH_2N_2 оставляют на 16 час. и получают II, т. пл. 102—103° (из сп.). К охлаждаемому льдом р-ру 0,5 *г* III и 0,25 *г* CH_3COONa в 10 *мл* CH_3COOH добавляют 0,26 *г* Br_2 в 4,8 *мл* CH_3COOH, разбавляют водой и отделяют V, выход 88%, т. пл. 82—87° (разл.). К взвеси 0,75 *г* VII в 15 *мл* CH_3COOH добавляют 7,5 *мл* конц. HNO_3, смесь подогревают, разбавляют водой, продукт кипятят с 20 *мл* C_6H_6, р-р концентрируют и получают VIII, выход 62%, т. пл. 203—206° (из этилацетата). 1 *г* III в 25 *мл* CH_3COOH бромируют 0,52 *г* Br_2 в 2,54 *мл* CH_3COOH, нагревают 20 мин. при 100° и получают VI, выход 24%, т. пл. 193—195° (из гептана). К холодному р-ру 0,25 *г* IV и 0,75 *г* CH_3COONa в 10 *мл* CH_3COOH приливают р-р 0,238 *г* Cl_2 в CH_3COOH, отделяют осадок, отгоняют в атмосфере N_2 при 20° р-ритель, продукт извлекают эфиром, встряхивают с р-ром NaOH, р-р подкисляют, осадок извлекают эфиром, эфир отгоняют, остаток извлекают гексаном и получают IX, выход 0,01 *г*, т. пл 93—94° (из гексана). 0,825 *г* 5-оксибензотиофенкарбоновой-2 к-ты бромируют в X, маточный р-р разбавляют водой, встряхивают с 1 *мл* циануксусного эфира и избытком $N(C_2H_5)_3$, приливают 1 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 50 *мл* воды, встряхивают 10 мин., подкисляют HCl, продукт извлекают эфиром, эфирный р-р встряхивают с р-ром соды, который подкисляют H_2SO_4 и получают XI, т. пл. 268—270° (из этилацетата). Взвесь 0,2 *г* III в 4,5 *мл* CH_3COOH смешивают с 2 *мл* конц. HNO_3, р-р разбавляют водой и отделяют XII, выход 43%, т. пл. 128—130° (из разб. сп.).

Д. Витковский

71636. Реакционная способность карбонилпирролов. Отношение к азотистой кислоте. Сообщение I. С п р и о (Reattività dei carbonilpirroli. Comportamento verso l'acido nitroso. Nota I. S p r i o V i n c e n z o), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 1-3, 95—100 (итал.)

Исследовалось нитрозирование ацилпирролов с хотя бы одним свободным положением в пиррольном ядре, для выяснения вопроса о том, сопровождаются ли физ. аномалии, отмеченные их исследованием (полярографич. измерения, спектры комб. расс.), хим. аномалиями. Получен ряд нитрозопроизводных (НП), для которых, в частности, на основании их зеленокоричневой окраски наиболее вероятно строение замещ. в ядре. $(C_6H_5CO)_2CHCH_2COC_6H_5$ (I) получен действием C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na и 25 *мл* спирта) и 4 *г* бромацетофенона на 4,5 *г* дибензоилметана (~ 20°, 48 час.), т. пл. 161° (из сп.); при гидролизе водноспирт. щелочью образуются бензойная к-та и дифенацил. 2,5-дифенил-3-бензоилпиррол (II) получен: а) из I и CH_3COONH_4 в лед. CH_3COOH (стояние 3 часа), т. пл. 167° (из сп.); б) нагреванием 2,5-дифенилпиррола с $(C_6H_5CO)_2O$. Аналогично получены 2-метил-5-фенил-3-бензоилпиррол (III) из α-ацетил-α,β-дибензоилэтана, т. пл. 207° (из сп.), 2-метил-5-фенил-3-ацетилпиррол (IV) из α,α'-диацетил-β бензоилэтана, т. пл. 177° (из сп.). 2,4-диметил-5-бензоилпиррол (V) синтезирован по р-ции Гриньяра из 2,4-диметилпиррола, C_2H_5MgBr и C_6H_5COCl с хорошим выходом, т. пл. 120°. НП получены следующим образом: в холодный р-р C_2H_5ONa (из 0,04 моля Na в 20 *мл* спирта) вносят 0,01 моля II—V, затем 0,015 моля амилнитрита, через 7—8 дней (~20°) смесь разбавляют водн. щелочью и НП выделяют током CO_2 или прибавлением разб. к-ты. Некристаллизующиеся НП очищались повторным растворением в щелочи и осаждением к-той. НП II; т. пл. 212° (из сп.); НП III, т. пл. 209° (из водн. сп.); НП VI, не плавится до 300°; НП 2-диметил-4-фенил-3-бензоилпиррола, т. разл. 165; НП 2,4-диметил-3-ацетилпиррола и НП V, некристаллизующиеся порошки без определенной т-ры плавления; НП 2-ацетилпиррола, т. пл. 175° (разл.; из бзл.).

А. Сергеев

71637. Реакционная способность карбонилпирролов. Сообщение II. С п р и о, Ф а б р а (Reattività dei carbonilpirroli. Nota II. S p r i o V i n c e n z o, F a b r a I o f e), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 11, 1059—1066 (итал.)

В продолжение прошлой работы изучено действие к-т, хлоргидратов гидроксиламина (I), семикарбазида (II) и гидразина (III) на нитрозопроизводное 2,5-дифенил-3-бензоилпиррола (IV). При действии разб. HCl IV превращается в 5-фенил-3,4-дибензоилизоксазол (V), что подтверждено расщеплением V спирт. КОН с образованием бензойной к-ты и дибензоилацетонитрила (VI). Р-ция IV с I приводит к оксиму V (VII). При взаимодействии IV с III образуется, повидимому, (5'-фенил)-изоксазол-3',4',4,5-(3,6-дифенил)-пиридазин (VIII), который получен также при действии III на V и II на IV и V. На основании достигнутых результатов для IV доказана структура 4-нитрозо-2,5-дифенил-3-бензоилпиррола. Суспензию 7 *г* IV в 200 *мл* спирта нагревают с 15 *мл* HCl (1 : 1), до появления желтой окраски, упаривают, получают V, т. пл. 130—131° (из сп.). Смесь 1,7 *г* V, 0,8 *г* КОН и 30 *мл* спирта кипятят 2 часа, удаляют спирт, растворяют в воде, подкисляют разб. HCl, извлекают эфиром VI, т. пл. 157° (из сп.). При действии хлоргидрата фенилгидразина VI переходит в 1,3,5-трифенил-4-цианпиразол, т. пл. 190° (из сп.); при нагревании VI с III и CH_3COONa в спирте образуется 3,5-дифенил-4-цианпиразол, т. пл. 230° (из бзл.). Смесь 2 *г* IV, 30 *г*

ХИМ

спирта и 2 *г* I в 3 *мл* воды кипятят до появления желтой окраски, упаривают, выливают в воду, извлекают эфиром **VII**, т. пл. 187—190° (из сп.); бензоильное производное, т. пл. 160° (из сп.). Аналогично из **III** и **IV** получают **VIII**, т. пл. 205° (из сп.), который образуется также при 2-час. кипячении **V** с гидразингидратом в спирте и CH_3COOH или 6-час. кипячении **V** со спирт. р-ром **II** и CH_3COONa (из маточного р-ра выделяют моносемикарбазон **V**, т. пл. 170°). **VIII** получают также при нагревании **IV** с **II** в водно-спирт. р-ре. Л. Яновская

71638. Введение метильных групп в пиррольный цикл. Т р е й б с, Ц и н с м е й с т е р (Einführung von Methylgruppen in den Pyrrolkern. T r e i b s A l f r e d, Z i n s m e i s t e r R u d o l f). Chem. Ber., 1957, **90**, № 1, 87—93 (нем.)

Предложен способ метилирования пиррольного цикла, основанный на гидрировании со скелетным Ni оснований Манниха, образующихся при взаимодействии соединений ряда пиррола (**I**) с CH_2O и $NH(C_2H_5)_2$. Опыты метилирования пиррольного цикла посредством введения $HOCH_2$-группы с ее последующим восстановлением не привели к положительному результату. Показано, что при конденсации 2,4-диметил-3-карбэтокси-1 (**II**) с CH_2O, наряду с 5-оксиметил-**II** (**III**), образуются также *бис*-пиррил-(5)-метиловый эфир (**IV**) и 5-$HOCH_2OCH_2$-аналог **III** (**V**). При действии к-т **III**, **IV** и **V** легко превращаются в соответствующие соединения *бис*-пиррил-(5)-метанового ряда. Смесь 50 *г* 5-карбэтоксианалога **II** (**VI**), 25 *г* $NH(C_2H_5)_2$, 35 *мл* 40%-ного формалина и 100 *мл* спирта кипятят 6 час., получают 3-диэтиламинометил-**VI** (**VII**), выход ~100%, т. пл. 113° (из сп.). Аналогично получают 2,4-диметил-3-ацетил-5-диэтиламинометил-**I** (**VIII**), т. пл. 98—99° (из бзл.) и 75—77° (дигидрат, из водн. CH_3OH). Р-р 120 *г* **VII** в 700 *мл* спирта гидрируют над 10—15 *г* скелетного Ni при 100 *ат*; т-ру реакционной смеси повышают за 8—10 час. до 150—160° и поддерживают на этом уровне 12 час., получают 3-метил-**VI** (**IX**), выход 88%, т. пл. 125—126°. **IX** может быть получен также восстановлением четвертичной соли **VII** (получаемой при взаимодействии **VII** с $(CH_3)_2SO_4$ в $CHCl_3$) при помощи амальгамы Na в водн. р-ре, выход 20%. Восстановление **VII** Zn в CH_3COOH не приводит к положительному результату. Аналогично гидрированием 5-диэтиламино-**II** (7 час. при 95° и 3 часа при 85—95°; 80—100 *ат*) и **VIII** (1 час при 50° и 6 час. при 85°; 100 *ат*; в CH_3OH) получают: 2,3,5-триметил-4-карбэтокси-**I**, выход 70% (одновременно образуется *бис*-(2,4-диметил-3-карбэтоксипиррил-(5)-метан (**X**)), и 5-метиланалог **VIII** (**XI**), выход 90%, т. пл. 213—214°. Гидрирование **VIII** при 150—170° (6 час., 50 *ат*) приводит к образованию смеси **XI**, 2,3,5-триметил-4-этил-**I** (выход 28%) и 1,2,3,5-тетраметил-4-этилпирролидина. Смесь 48 *г* **IX**, 75 *мл* спирта и р-ра 18 *г* NaOH в 30 *мл* воды кипятят 4 часа, отгоняют спирт, подкисляют HCl (к-той), отделяют осадок 2,3,4-триметилпирролкарбоновой-5 к-ты и декарбоксилируют ее кипячением с 10-кратным кол-вом воды, получают 2,3,4-триметил-**I** (**XII**), выход 90%, т. пл. 39°. Смесь 21,8 *г* **XII**, 19 *г* $NH(C_2H_5)_2$, 20 *мл* 39%-ного формалина и 60 *мл* CH_3OH оставляют на ~12 час., прибавляют 4 *г* скелетного Ni и 200 *мл* CH_3OH, гидрируют (2,5 часа при 40—45°, 1,5 часа при 45—55° и 3 часа при 55—65°; 80—100 *ат*), фильтрат упаривают, остаток растворяют в эфире, обрабатывают водой, отгоняют эфир и остаток перегоняют с паром (под N_2), получают 5-метил-**XII** (**XIII**), выход 40%, т. пл. 108°. Р-р 6,5 *г* **XIII** в 100 *мл* CH_3OH гидрируют над 1 *г* скелетного Ni (3 часа при 155°, 2,5 часа при 155—170° и 1 час при 170—190°; 80—100 *ат*), фильтрат упаривают, остаток растворяют в 50 *мл* эфира, взбалтывают с 0,5 н. HCl (50 *мл* × 4), кислый экстракт подщелачивают и извлекают эфиром, получают 1-метил-**XIII**, выход 74%, т. кип. 145°/750 *мм*, 39—42°/11 *мм*; пикрат, т. пл. 191° (из сп.). Смесь 1 *г* **II**, 1 *мл* 35%-ного формалина, 1,7 *г* CH_3COONH_4 и 1,7 *мл* лед. CH_3COOH оставляют на 20 час., отделяют осадок **X**, фильтрат разбавляют водой, обрабатывают эфиром, подщелачивают до pH 9 и извлекают эфиром, получают 5-аминометил-**II** (**XIV**), выход 25%, т. пл. 109—110° (из петр. эф.). В солянокислом р-ре **XIV** превращается в **X** при ~ 20°. Взаимодействие **VI** с теми же реагентами при 80° (40 мин.) приводит к *бис*-[2,4-диметил-5-карбэтоксипиррил-(3)-метил]-амину, выход 50%, т. пл. 206° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 221—222°. Смесь 20 *г* **II** и 60 *мл* 40%-ного формалина, подщелоченную 10%-ным р-ром NaOH (~30 капель) до pH 11, нагревают 1 час при 80° (pH падает до 5,5), разбавляют двойным объемом воды, оставляют на несколько часов в рефрижераторе, отделяют осадок (т. пл. 95—97°) и кристаллизуют его из р-ра $NaHCO_3$ (pH 10) при 90°; маслообразный осадок обрабатывают 10 раз (по 100 *мл*) горячей водой, фильтруя через складчатый фильтр; осадок, получаемый из первых 300 *мл* фильтрата кристаллизуют еще раз из воды; в остатке на фильтре получают **V**, из фильтрата выделяют **III**, выход 60%, т. пл. 114—115° (из воды). В таком же опыте pH реакционной смеси поддерживают на уровне 8—10 (добавлением р-ра NaOH); осадок, получаемый после разбавления водой, растворяют в 130 *мл* CH_3OH, фильтруют и фильтрат разбавляют двойным кол-вом воды, получают **V**, выход 83%, т. пл. 103° (из бзл.); при кристаллизации из воды, содержащей $NaHCO_3$, **V** превращается в **III**. Неочищ. смесь с т. пл. 95—97° (см. получение **III**) растворяют в 10-кратном кол-ве холодного CH_3OH и остаток кристаллизуют из CH_3OH, получают **IV**, выход 15—20%, т. пл. 190° (при нагревании выше т-ры плавления **IV** теряет 1 молекулу CH_2O и превращается в **X**). К р-ру 0,2 *г* **III** в 1,5 *мл* ацетона добавляют при охлаждении 70 *мг* CrO_3 в 2 *мл* лед. CH_3COOH, оставляют на 4 дня при 0°, разбавляют водой и извлекают эфиром, получают 2,4-диметил-3-карбэтоксипирролальдегид-5, выход 33%, т. пл. 156° (из сп.). А. Травин

71639. О синтезе пирролов по Кнорру. Т р е й б с, Ш м и д т, Ц и н с м е й с т е р (Über die Knorrsche Pyrrolsynthese. T r e i b s A l f r e d, S c h m i d t R u d o l f, Z i n s m e i s t e r R u d o l f), Chem. Ber., 1957, **90**, № 1, 79—84 (нем.)

При синтезе производных пиррола (**Ia-х**) по Кнорру для восстановления изонитрозопроизводных дикарбонильных соединений предложено применять $Na_2S_2O_4$, ронгалит или полисульфид Na. Показано, что в качестве азотсодержащей компоненты р-ции можно с успехом применять бензолазопроизводные β-дикарбонильных соединений. К р-ру 130 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (**II**) в 120 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 20° конц. водн. р-р 1 моля $NaNO_2$, оставляют на несколько часов, нейтрализуют при охлаждении конц. р-ром NaOH, прибавляют еще 130 *г* **II**, вносят при 40° небольшими порциями 260 *г* $Na_2S_2O_4$, поддерживая р-цию смеси на нейтр. уровне добавлением р-ра NaOH; через ~ 1 час подщелачивают до слабощел. р-ции по фенолфталеину и после стояния 24 часа отделяют **Ia**, выход 85%. К суспензии эквимолекулярных кол-в $CH_3COCH{=}NOH$ и **II** в 10-кратном кол-ве воды прибавляют 3 моля $Na_2S_2O_4$, поддерживая р-цию смеси на слабощел. уровне, получают **Iб**, выход 75%. К р-ру 0,8 моля Na-производного $C_2H_5OCOCOCH_2COOC_2H_5$ и 32 *г* NaOH в 3 *л* воды прибавляют р-р изонитрозо-**II** (приготовленный из 10,4 *г* **II** в 120 *мл* лед. CH_3COOH и конц. водн. р-ра $NaNO_2$ и выдержанный в течение многих часов), доводят р-цию среды до pH 9, прибавляют р-р 160 *г* Na_2S

ХИМ

и 50 *г* S в 160 *мл* воды (при этом pH реакционной смеси достигает 9.5), прибавляют 160 *г* $Na_2S_2O_4$ (поддерживая pH на уровне 9.5), размешивают 2 часа, оставляют на ~12 час., подкисляют до pH 7, фильтруют и подкисляют HCl (к-той) до pH 3, получают **Iв**, выход 39—41%, т. пл. 145—146°. Описанным методом синтезированы также **Iг—Iм**. Смесь 20 *г* **Iв** и 70 *мл* $SOCl_2$ нагревают 1,5 часа на водяной бане, отгоняют $SOCl_2$ и остаток кристаллизуют из 30 *мл* петр. эфира; получают хлорангидрид **Iв**, выход 90%, т. пл. 60—61°. К 6.5 *г* **II**, 20 *мл* лед. CH_3COOH и 3 *г* Zn-пыли прибавляют по каплям при 80° р-р 11,7 *г* бензолазо-**II** в 15 *мл* лед. CH_3COOH и (за 20 мин.) 10 *г* Zn-пыли, размешивают 1 час при 90° и 30 мин. при 100° и раз-

$$\overline{CR=CR'CR''=CR'''NH}$$

Iа R = R″ = CH_3, R′ = R‴ = $COOC_2H_5$; **б** R = R″ = CH_3, R′ = $COOC_2H_5$, R‴ = H; **в** R = R″ = $COOC_2H_5$, R′ = CH_3, R‴ = COOH; **г** R = R″ = CH_3, R′ = $COOC_2H_5$, R‴ = CH_3CO; **д** R = R″ = CH_3, R′ = CH_3CO, R″ = $COOC_2H_5$; **е** R = R′ = R‴ = CH_3, R″ = $COOC_2H_5$; **ж** R = R″ = CH_3, R′ = C_2H_5, R″ = $COOC_2H_5$; **з** R = R″ = $COOC_2H_5$, R′ = CH_3, R‴ = $CH_2COOC_2H_5$; **и** R = R″ = CH_3, R′ = $CONHC_6H_5$, R‴ = $COOC_2H_5$; **к** R = R″ = CH_3, R′ = $CONH_2$, R‴ = $COOC_2H_5$; **л** R = R″ = CH_3, R′ = COOH, R‴ = $COOC_2H_5$; **м** R = R″ = $COOC_2H_5$, R′ = CH_3, R‴ = COOH; **н** R = R″ = $COOC_2H_5$; R′ = CH_3, R‴ = H; **о** R = R‴ = J, R′ = CH_3, R″ = $COOC_2H_5$; **п** R = R‴ = H, R′ = CH_3, R″ = $COOC_2H_5$; **р** R = $COOC_2H_5$, R′ = CH_3, R″ = COOH, R‴ = H; **с** R = $COOC_2H_5$, R′ = CH_3, R″ = R‴ = H; **т** R = R″ = CH_3, R′ = $CH_2COOC_2H_5$, R‴ = $COOC_2H_5$; **у** R = COOH, R′ = $CH_2COOC_2H_5$, R″ = CH_3, R‴ = $COOC_2H_5$; **ф** R = $COOC_2H_5$, R′ = R‴ = CH_3, R″ = CH_2CH_2COOH; **х** R = $COOC_2H_5$, R′ = CH_3, R″ = CH_2CH_2COOH, R‴ = COOH.

бавляют водой, получают **Iа**, выход 60%. Смесь 2 *г* **Iв** и 4 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 2 часа при 100°, прибавляют по охлаждении 50 *мл* ледяной воды, отделяют осадок, растворяют его в 10%-ном р-ре NaOH, подкисляют до pH 3, отделяют смолообразные в-ва и снова прибавляют конц. HCl, получают 1,4 *г* осадка, который обрабатывают 20 *мл* спирта; из нерастворившейся части выделяют трикарбоновую к-ту $C_8H_7O_6N$; из спирт. фильтрата после его сгущения получают смесь в-в неустановленного состава; из маточного р-ра получают моноэтиловый эфир трикарбоновой к-ты $C_{10}H_{11}O_6N$. Р-р 39 *г* 5-броманалога **Iв** в 500 *мл* абс. спирта гидрируют 7 час. при 80 *ат* над 5 *г* скелетного Ni и 10 *г* MgO, медленно повышая т-ру до 130—140°, фильтруют и отгоняют р-ритель, получают **Iн**, выход 98%, т. пл. 88—90°. Аналогично из **Iо** получают **Iп**, т. пл. 74—75°. К 28 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют за 5—10 мин. 14 *г* **Iн**, выдерживают при 40° 1 час, выливают в 300 *мл* ледяной воды, отделяют осадок, обрабатывают его щелочью, отделяют нерастворившийся **Iн** (25%) и фильтрат подкисляют HCl (к-той), получают **Iр**, выход 65%, т. пл. 235—236° (разл.). 8,1 *г* **Iр** нагревают 30 мин. при 240—250° и после прекращения выделения CO_2 возгоняют при 100—110°/1 *мм*, получают **Iс**, выход 35%, т. пл. 55° (из петр. эф.). К р-ру 12 *г* **Iт** в 60 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 14° за несколько минут 7,6 *г* Br_2 и при 11° за 1 час 19,2 *г* SO_2Cl_2, выдерживают 2 часа при 0—2°, прибавляют р-р Na_2CO_3 в кол-ве, необходимом для связывания образующегося HCl, нагревают при 60° и выливают в 2 *л* воды, получают **Iу**, выход 37%, т. пл. 192° (из сп.). Аналогично из **Iф** получают **Iх**, выход 65%.

А. Травин

71640. Превращение некоторых пирролов в α, δ-алкандиоксимы. Финдли (The conversion of certain pyrroles to α,δ-alkanedioximes. Findlay Stephen P.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 644—647 (англ.)

Установлено, что выход $(CH_2CH{=}NOH)_2$ (**I**), образующегося при взаимодействии пиррола (**II**) с $H_2NOH \cdot HCl$ (**III**) в присутствии $NaHCO_3$ (**IV**), зависит от отношения **III** : **IV**. При отношении **III** : **IV**, равном 1,2,3 и 1,5, выход **I** составляет соответственно 0, 43, 33 и 51%. **I** получают также взаимодействием **II** с $(NH_2OH)_2HCl$ (**V**) (**III** : **IV** = 2). При действии на 2,5-диметилпиррол (**VI**) (**III** : **IV** = 1,5) получают диоксим ацетонилацетона (**VII**), выход 86%, т. пл. 134—135,5°. Взаимодействие **VI** с **III** приводит к образованию **VII** с выходом 18%. При р-ции **II** с **III** без **IV** образуется $(C_4H_5N)_x$ и NH_4Cl. Наилучшим способом получения **I** является р-ция **II** с **III** в присутствии KOH. 1,3 моля **III** в 400 *мл* спирта смешивают с 0,8 моля KOH в 50 *мл* воды и 50 *мл* спирта, прибавляют 0,5 моля **II**, кипятят 23 часа, добавляют 100 *мл* спирта, кипятят час, фильтрат упаривают в вакууме, разбавляют водой (1 : 1), отделяют 35,5 *г* **I**, выход 61%. После очистки выход 52%, т. пл. 169—170° (из воды). К 0.5 моля **III** в 175 *мл* абс. CH_3OH при кипячении прибавляют р-р 0,25 моля NaOH в 70 *мл* абс. CH_3OH, нагревают, получают 12 *г* **V**, т. пл. 87°. К р-ру 0,1 моля **V** в 95 *мл* спирта при кипении прибавляют 0,1 моля **II**, кипятят 24 часа, получают **I**, выход 45%, т. пл. 172—173°. Изучены следующие превращения **I**: а) перегруппировка Бекмана: 2 *г* **I** суспендируют в 58 *г* полифосфорной к-ты, нагревают до 100°, обрабатывают (см. Horning E. C., Stromberg V. L., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2680), из хлороформного экстракта выделяют 0.1 *г* сукцинимида; б) взаимодействием **I** с *п*-$O_2NC_6H_4$-$NHNH_2 \cdot HCl$ (**VIII**): 0,01 моля **I** растворяют в 80 *мл* спирта, при нагревании и перемешивании добавляют 4,2 *г* **VIII** в 60 *мл* воды, оставляют при 5° на 12 час., прибавляют 25 *мл* 50%-ного спирта, получают $({=}CH_2CH{=}NNHC_6H_4NO_2\text{-}n)_2$, выход 100%, т. пл. 155—162° и 175—176,5° (из сп.). С $O_2NC_6H_4NHNH_2$ р-ция не идет; в) взаимодействие **I** с $NaHSO_3$: 0,04 моля **I** перемешивают с р-ром 0,16 моля $NaHSO_3$ в 60 *мл* воды. Через 10 мин. т-ра поднимается до 50°. При обработке р-ром 0,08 моля $NaHSO_4$ выделяется SO_2, после упаривания в вакууме добавляют спирт, отделяют 8,9 *г* Na_2SO_4 и из фильтрата — смолу. При нагревании со смесью $(CH_3CO)_2O$, CH_3COOH и следами H_2SO_4 смола полимеризуется с выделением SO_2.

Л. Иванова

71641. N-ациламинометилирование индола. Хельман, Хас (N-Acylaminomethylierung von Indol. Hellmann Heinrich, Haas Gerhard), Chem. Ber., 1957, **90**, № 1, 53—57 (нем.)

Диметил-(**I**) и диэтиламинометилбензамид при кипячении с индолом (**II**) в толуоле в присутствии небольших кол-в NaOH образуют 1-бензоиламинометилиндол (**III**). Местоположение $C_6H_5CONHCH_2$-группы в **III** определяется тем, что заведомый 3-бензоиламинометилиндол (**IV**) не идентичен **III**. Кроме того, N-метилиндол не изменяется при нагревании с **I**. В отличие от этого скатол (**V**) конденсируется с **I**, образуя с хорошим выходом 1-бензоиламинометил-3-метилиндол (**VI**). Равным образом **IV** реагирует с **I**, превращаясь в 1,3-ди-(бензоиламинометил)-индол (**VII**). Конденсацией **III** с CH_2O и $(CH_3)_2NH$ получают 1-бензоиламинометилграмин (**VIII**). 0,1 моля **I**, 0,2 моля **II** и 0,01 *г* порошкообразного NaOH кипятят 7 час. в токе N_2 с 500 *мл* абс. толуола. Реакционную смесь упаривают, прибавляют 200 *мл* петр. эфира и выделившийся **III** для удаления примеси $(C_6H_5CONH)_2CH_2$ (**IX**) перекристаллизовывают из ксилола и промывают 20%-ной CH_3COOH; выход **III** 57%, т. пл. 130—131° (из толуола). 0,05 моля 3-диэтиламинометилиндола, 0,1 моля $C_6H_5CONH_2$ и 0,01 *г* NaOH кипятят 3 часа в токе N_2 с 200 *мл* ксилола; выход **IV** 23%, т. пл. 157° (из водн. сп. и затем из толуола). 0,008 моля **IV**, 0,008 моля **I** и 0,01 *г* NaOH кипятят 7,5 часа в токе N_2 с 80 *мл* толуола; выход **VII** 70%, т. пл. 190° (из CH_3OH). 0,03 мо-

XUM

ля V, 0,02 моля I и 0,01 *г* NaOH кипятят 7 час. в токе N_2 с 100 *мл* толуола, и полученный VI очищают от IX как указано выше; выход VI 74%, т. пл. 170° (из ксилола). Смесь 0,02 моля III, 80 *мл* CH_3OH. 3 *мл* лед. CH_3COOH, 0,02 моля 57%-ного р-ра $(CH_3)_2NH$ и 0,02 моля 40%-ного формалина выдерживают 3 дня при ~20°, прибавляют 100 *мл* воды, отгоняют большую часть CH_3OH в вакууме и осадок промывают разб. HCl. Из солянокислого фильтрата выделяют VIII, выход 63%, т. пл. 107° (из бзл.-петр. эф.); йодметилат, т. пл. 190—192° (разл.). Г. Браз

71642. Новый синтез 2,3-дигидро-1-оксопентиндола. Дженнингс (New synthesis of 2,3-dihydro-1-oxopentindole. Jennings K. F.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 497—498 (англ.)

При действии P_2O_5 на β-(индолил-3)-пропионовую к-ту (I) в кипящем ксилоле вместо ожидаемого 1,3,4,5-тетрагидро-5-оксобенз-(*c, d*)-индола образовался 2,3-дигидро-1-оксопентиндол (II). К кипящему р-ру 1 *г* I в 200 *мл* ксилола прибавили за 30 мин. 8 *г* P_2O_5. После дальнейшего кипячения (1 час) из упаренного фильтрата выделили II, выход 11%, т. пл. 252—252,5° (из сп.). 1,6 *г* метилового эфира β-(2-ацетилиндолил-3)-пропионовой к-ты (III, IV — к-та), т. пл. 87—88°, кипятили 1 час с 20 *мл* 10%-ного р-ра KOH в 90%-ном спирте, р-р подкислили и извлекли хлороформом IV, выход 76%, т. пл. 125—127° (из воды). Приведены положения полос в УФ-спектрах (λ и ε) II, III и IV и частоты в ИК-спектре II. Г. Браз

71643. Синтез индоло-(2',3'-1,2)-карбазола. Бхиде, Тикоткар, Тилак (Synthesis of indolo-(2',3':1:2)-carbazole. Bhide G. V., Tikotkar N. L., Tilak B. D.), Chemistry and Industry, 1957, № 12, 363 (англ.)

Индоло-(2',3'-1,2)-карбазол (I) синтезирован из 1,2,3,4-тетрагидро-1-кетокарбазола (II). 1 моль II и 2 моля $C_6H_5NHNH_2$ в лед. CH_3COOH кипятят 5 час., прибавляют конц. HCl, кипятят 3 мин. и разбавляют горячей водой до появления неисчезающей мути, выход I 51%, т. пл. 371° (из CH_3OH); дипикрат, т. пл. 202° (из сп.). Аналогичным образом I получен из монофенилгидразона циклогександиона-1,2, выход 45%. Синтез I из 1,2,3,4-тетрагидро-4-кетокарбазола (III) не удался, так как III не дал фенилгидразона. 1,2,3,4-тетрагидро-4-кето-N-метилкарбазол (1 моль), т. пл. 195° (из водн. сп.), полученный действием $(CH_3)_2SO_4$ на III в ацетоне, при обработке спирт. р-ром $C_6H_5NHNH_2$ (2 моля) превратился в фенилгидразон (IV), выход 85%, т. пл. 187° (из сп.). При попытке циклизовать IV действием конц. HCl и CH_3COOH или BF_3 произошел гидролиз с регенерацией кетона. Приведены положения полос в УФ-спектре ($\lambda_{макс}$ и lg ε) соединения I. Г. Браз

71644. О взаимодействии хлорангидридов кислот с некоторыми оксиметильными соединениями. Мизуч К. Г., Касаткин Н. М., Гельфер Ц. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 189—195

N-оксиметилкарбазол (I) и N-оксиметилстеароиламид (II) при действии хлорангидридов карбоновых (III) и сульфоновых (IV) к-т в присутствии пиридина (V) образуют соответственно хлористые 1-(карбазил-9-метил)-пиридиний (VI) и 1-стеароиламидометилпиридиний (VII). N-оксиметилфталимид (VIII) образует хлористый 1-фталимидометилпиридиний (IX) лишь при действии IV; продуктами взаимодействия VIII с III являются O-ацильные производные (см. Ж. прикл. химии, 1946, 19, 939; Davis, J. Soc. Dyers and Colourists, 1947, 63, 260; Schuyten и др., Textile Res. J., 1952, 22, 424; Ж. общ. химии, 1946, 16, 1471). 4-CH_3-$CONHC_6H_4SO_2CH_2OH$ (X) при р-ции с $C_6H_5SO_2Cl$ (XI) в присутствии V образует 4-$CH_3CONHC_6H_4SO_2CH_2OSO_2$-$C_6H_5$ (XII) и хлористый 1,1'-метилен-*бис*-пиридиний (XIII, основание XIIIa). XIII образуется также при взаимодействии V, XI и CH_2O. В поведении соответствующих β-оксиэтильных производных не наблюдается аномалии. К суспензии 9,9 *г* I в 70 *мл* CCl_4 прибавляют за 15 мин. смесь 7,7 *г* C_6H_5COCl (XIV), 8,7 *г* V и 20 *мл* CCl_4, нагревают 6 час. при 40°, охлаждают и фильтруют; из фильтрата выделяют 6,7 *г* бензоил-I, т. пл. 97,6—98,4° (из CH_3OH); из осадка на фильтре толуолом извлекают 0,5 *г* I, остаток обрабатывают ацетоном при 40°, р-р фильтруют (на фильтре остается 1,23 *г* карбазола) и охлаждают, получают 5,38 *г* VI. В водн. р-ре VI медленно гидролизуется, образуя I; при обработке водн. р-ра VI HCl (к-той) получают N,N'-дикарбазилметан, выход 90,3%, т. пл. 311—312°. К 18,8 *г* II в 120 *мл* CCl_4 прибавляют при 40° смесь 12 *г* XI и 12,0 *г* V и нагревают 3 часа при 55°, получают VII, выход 35,4 *г*, т. пл. 134,7—135° (из ацетона или хлф.). Последний получают также при действии смеси V с XIV (2 часа при 65°) или V с $SOCl_2$ (4 часа при 65°). При нагревании VII с 5%-ной H_2SO_4 получают дистеароиламидометан, выход 99,53%, т. пл. 147,4—147,6° (из *н*-C_4H_9OH). К смеси 165 *мл* V и 32,5 *г* XI прибавляют 27 *г* VIII, нагревают 3 часа при 62—64° и оставляют на ~12 час., получают 38,85 *г* IX, т. пл. 227—228° (из *н*-C_4H_9OH-ацетона (7 : 3)). При обработке VIII смесью V и XIV в CCl_4 (6 час. при 65°) образуется бензоил-VIII, т. пл. 126,8—127,8° (из CH_3OH). VIII не изменяется при обработке хлоргидратом V в CCl_4 (3 часа при 55—60°). К р-ру 3,8 *г* N-β-оксиэтилфталимида (XV) в 10 *мл* V прибавляют 2,8 *г* XIV, нагревают 30 мин. при ~100°, охлаждают и выливают на лед, получают 4,1 *г* *о*-бензоил-XV, т. пл. 116,2—116,6° (из CH_3OH-ацетона). К р-ру 4,77 *г* XV в 50 *мл* V прибавляют при 20° 4,9 *г* XI, оставляют на ~12 час. и разбавляют водой, получают 5,3 *г* *о*-фенилсульфонил-XV, т. пл. 138—138,5° (из CH_3OH). К р-ру C_6H_5MgBr (из 3,4 *г* Mg, 19,8 *г* C_6H_5Br и 70 *мл* эф.) при 0° прибавляют 9,6 *г* N-(β-бензоилоксиэтил)-карбазола, выдерживают 1 час при ~0°, кипятят 3 часа, охлаждают и обрабатывают насыщ. р-ром NH_4Cl, получают смесь N-β-оксиэтилкарбазола (выход 71,39%, т. пл. 79,5—80,5° (из бзл.-бзн.)) и бензофенона (выход 62,2%), которую разделяют обработкой бензином. К смеси 70 *мл* V и 21,2 *г* XI при 5° прибавляют 22,93 *г* X, нагревают за 2 часа до 75°, выдерживают 5 час. при 75° и ~12 час. при ~20°, фильтруют и осадок промывают V, получают 9,4 *г* XIII (моногидрат, из водн. сп.); пикрат, т. пл. 245° (разл.); при разбавлении фильтрата водой получают 20,65 *г* XII, т. пл. 185,2—186,5° (из сп.). К смеси 70 *мл* V и 19,4 *г* XI при ~20° прибавляют 3,3 *г* 90%-ного параформальдегида, нагревают за 1 час до 75°, выдерживают 5 час. при 75° и ~12 час. при ~20°, получают 10,82 *г* XIII. Смесь 3,48 *г* CH_2Br_2 и 10 *мл* V нагревают 5 час. при ~100°; получают бромид XIIIa, выход 78,3%, т. пл. 255—259°. А. Гуревич

71645. Продукты метилирования и этилирования тетрагидрокарбазола. Берлаге, Каррер (Die Methylierungs- und Äthylierungsprodukte des Tetrahydro-carbazols. Berlage F., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 736—740 (нем.)

Воспроизведен синтез йодистого 9,11-диметил-(I) и 9,11-диэтил-$\Delta^{9,10}$-карбазоленииния (II) (Plancher G., Gazz. chim. ital., 1900, 30, II, 559; 1929, 59, 334). Действием Na_2CO_3 на I и II получены соответствующие карбинольные основания, которые при отщеплении воды превращены в 9,11-диметил-(III) и 9,11-диэтил-$\Delta^{10,1}$-карбазоленин (IV). Изучены УФ-спектры I, II, III, IV. Установлено, что II способен присоединять молекулу спирта. При нагревании с CH_3J в закрытом сосуде III превращается в I. Ю. Волькенштейн

71646. Синтез замещенных 2,4,6-триоксопиперидинов. Рёнерт (Die Synthese substituierter 2.4.6-Tri-

XUM

oxo-piperidine. Röhnert Helmut), Chem. Ber., 1957, 90, № 1, 118—121 (нем.)

Описан метод получения 3,3,5-замещ. 2,4,6-триоксопиперидинов $(C_2H_5)_2CCOCH(R)CONHCO$ (**Ia—д**; здесь и далее **а** R = H, **б** R = CH_3, **в** R = C_2H_5, **г** R = C_4H_9, **д** R = C_6H_5), заключающийся в конденсации $(C_2H_5)_2C(CN)COCl$ (**II**) с эфирами малоновых к-т $RCH(COOC_2H_5)_2$ (**IIIа—д**) и последующей циклизации образовавшихся эфиров диэтилцианацетилмалоновых к-т $(C_2H_5)_2C(CN)COC(R)(COOC_2H_5)_2$ (**IVа—д**). К 264 *г* **IIIa** в 500 *мл* абс. эфира понемногу прибавляют 12,8 *г* Na. Через 48 час. р-ция заканчивается и к смеси медленно прибавляют 88 *г* **II**, слабо кипятят 1 час и приливают воду. Из эфирного слоя выделяют **IVa**, выход 32%, т. кип. 173—175°/7 *мм*. Аналогично синтезированы другие **IV** (указаны в-во, выход в % и т. кип. в °С/*мм*): **б**, 61, 188—189/22; **в**, 36, 180/16; **г**, 31, 180/6; **д**, 25, 226/12. 20 *г* **IVa** нагревают 2,5 часа при 90° с 45 *мл* лед. CH_3COOH и 25 *мл* 85%-ной H_2SO_4. CH_3COOH отгоняют в вакууме, к остатку приливают воду и отфильтровывают **Ia**, выход 79%, т. пл. 231—232° (из диоксана). Сходным образом получены другие **I** (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **б**, 75, 181 (из водн. сп.); **в**, 53, 187—188 (после переосаждения из р-ра в NaOH); **г**, 56, 164—165 (после переосаждения из р-ра в NaOH); **д**, 32, 224 (из сп.). Г. Браз

71647. Окисление *цис-* и *транс-*1-амино-2,6-дифенилпиперидинов. Новый тип образования цикла. Овербергер, Ломбардино, Хиски (Oxidation of *cis-* and *trans-*1-amino-2,6-diphenylpiperidine. A new type of ring closure. Overberger C. G., Lombardino Joseph G., Hiskey Richard G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1510—1511 (англ.)

Показано, что р-ция *цис*-1-амино-2,6-дифенилпиперидина (**I**), т. пл. 133—134°, с HgO (при 58°, в сп.) приводит к образованию *цис*-1,2-дифенилциклопентана (**II**), выход 64,5%, т. пл. 45,8—47°, и 1,5-дифенилциклопентена-1 (**III**), выход 25%, последний идентифицирован в виде производного 2,4-динитробензолсульфенилхлорида, т. пл. 114—115,5°. Р-ция сопровождается выделением свободного N_2 в теоретич. кол-ве. Аналогично при окислении *транс*-изомера **I** (**IV**), т. пл. 80—81°, получают *транс*-изомер **II**, выход 59%, т. пл. 64—65°, **II**, выход 12%, и **III**, выход 14%. При окислении **I** $KMnO_4$ в ацетоне выход **II** 35% (выделение N_2 составляет 88% от теоретич. кол-ва). Кипячение **IV** с $LiAlH_4$ в эфире (24 часа) приводит к его изомеризации в **I** (выход 15%). Синтез **I** и **IV** осуществлен восстановлением *цис*-1-нитрозо-2,6-дифенилпиперидина, т. пл. 66,5—67,5°, и соответственно его *транс*-изомера (**V**), т. пл. 87—88°. При восстановлении **V** $LiAlH_4$ в эфире (12 час.) образуется **I** (с выходом 18%).

Ю. Волькенштейн

71648. Новый метод получения аралкиламинопиридинов. Гецы (Új módszer aralkilaminopiridinek előállítására. Géczy György), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 5, 162—165 (венг.; рез. англ.)

Разработан метод получения аралкиламинопиридинов р-цией Na-производных соответствующих аминопиридинов с $C_6H_5CH_2OH$ (**I**) или замещ. **I**. Анилин также бензилируется **I** в присутствии $NaNH_2$ (**II**), но с плохим выходом. К 0,3 моля **II** в 75 *мл* абс. толуола (**III**) добавляют по каплям при перемешивании р-р 0,3 моля 2-аминопиридина (**IV**) в 60 *мл* абс. **III**, после окончания выделения NH_3 слабо кипятят 3 часа (перемешивание), после охлаждения добавляют по каплям смесь 0,29 моля **I** и 25 *мл* абс. **III**, слабо кипятят 3 часа, добавляют по каплям 150 *мл* воды, водн. слой извлекают **III**, объединенные толуольные р-ры многократно извлекают 600 *мл* HCl (1 : 4), нейтрализуют Na_2CO_3, фильтруют, сушат (50°), выход 2-бензиламинопиридина (**V**) 83,8%, т. пл. 94°. Аналогично получены: 2-(*n*-хлорфенил)-метиламинопиридин (**VI**), 2-(*n*-метоксифенил)-метиламинопиридин (**VII**), 6-метил-**V**, выход 76%, т. пл. 87°; 6-метил-**VI**, выход 54%, т. пл. 98°, 6-метил-**VII**, выход 76%, т. пл. 125—126°. **V** синтезирован также из 2-$NaNHC_5H_4N$ (полученного непосредственно из C_5H_5N и **II** по Чичибабину) и **I**, выход 60%; добавлением к **II** в абс. **III** смеси **IV** и **I** в абс. **III**, выход **V** 87%; конденсацией $C_6H_5CH_2ONa$ с **IV**, выход 65%; и добавлением Na к смеси **I** и **IV** в абс. **III**. И. Амбруш

71649. Синтез N-окисей 2,2′-дипиридила и родственных веществ. Мурасэ (2,2′-ジピリジル-N-オキシドおよびその關連化合物の合成. 村瀬一郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 5, 682—685 (японск.)

При окислении 2,2′-дипиридила (**I**) посредством H_2O_2 получают в зависимости от т-ры р-ции и кол-ва H_2O_2 N-окись 2,2′-дипиридила (**II**) или N,N′-диокись 2,2′-дипиридила (**III**). При нагревании **III** с $(CH_3CO)_2O$ образуется 6,6′-диацетоксидипиридил (**IV**). Омыление **IV** дало 6,6′-диоксидипиридил (**V**). Нитрование **III** приводит к образованию N,N′-диокси 4,4′-динитродипиридила (**VI**). При действии PCl_3 в зависимости от т-ры р-ции **VI** дает 4,4′-динитродипиридил (**VII**) или 4,4′-дихлордипиридил (**VIII**). **II** дает комплексную соль с Fe^{2+}. Проведено полярографич. исследование **I**, **II**, **III** и N-окиси пиридина (**IX**) в буферном р-ре с pH 3,5. $E_{1/2}$ *в* (здесь и далее *в* по отношению к насыщ. каломельному электроду) для **I** —0,964; для **IX** —1,223; для **III** —0,826 и —1,014; для **II** —0,631, —0,970. К 2 *г* **I** в 5 *г* CH_3COOH добавляют 3 *г* 30%-ной H_2O_2 и нагревают 6 час. при 80°. **II** выделяют в виде пикрата, выход 2,7 *г*, т. пл. 185° (из воды); **II**, т. пл. 58,5—59,5° (из петр. эф.). Р-р 5 *г* **I** в 5 *мл* CH_3COOH кипятят 2 часа с 20 *г* 30%-ной H_2O_2, добавляют 16,5 *г* H_2O_2 и кипятят еще 3 часа. Получают 5 *г* дигидрата **III**, т. пл. 296°. 0,5 *г* **III** нагревают 5 час. в запаяной трубке с 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 170—180°, получают **IV**, т. пл. 175—176° (из сп.). Р-р **IV** в 6 н. HCl упаривают досуха при 100°. Получают **V**, т. пл. 325—326° (из воды). К 5 *г* **III** (высушен при 120° в вакууме) добавляют 24 *мл* конц. H_2SO_4 и нагревают с 8 *г* KNO_3 20 час. при 100°. Получают 2,3 *г* **VI**, т. пл. 261° (из диоксана). 0,5 *г* **VI** в 50 *мл* $CHCl_3$ кипятят 20 час. с 10—15 *мл* PCl_3. Получают **VII**, т. пл. 188—190° (из сп.). 0,5 *г* **VI** нагревают в запаяной трубке с 20 *мл* PCl_3 5 час. при 100—120°. Получают **VIII**, т. пл. 129—130° (из разб. сп.).

Н. Швецов

71650. Циклизация β-кетонитрилов или β-кетоамидов с кетонами при действии полифосфорной кислоты с образованием замещенных 2-пиридонов. Хаусер, Иби (Cyclization of β-ketonitriles or β-ketoamides with ketones by polyphosphoric acid to form substituted 2-pyridones. Hauser Charles R., Eby Charles J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 728—731 (англ.)

Разработан метод синтеза замещ. 2-пиридонов циклизацией β-кетонитрилов с кетонами в присутствии полифосфорной к-ты (ПФК). Смесь 75—125 *г* ПФК и 0,025—0,05 моля β-кетонитрила и кетона перемешивают несколько минут, при ~20°, 30 мин. при ~100° и 30 мин. при 130—140°, добавляют лед и эфир, получают 2-пиридоны (даны β-кетонитрил, кетоны, полученный 2-пиридон, выход в %, т. пл. в °С): бензоилацетонитрил (**I**), ацетон (**II**), 4-фенил-6-метил-2-пиридон (**III**), 68, 202,5—204,5 (из CH_3OH); **I**, фенилацетон (**IV**), 4,5-дифенил-6-метил-2-пиридон, 63, 267—269 (из CH_3OH); **I**, циклогексанон, 2-окси-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидрохинолин (**V**), 53, 284,5—268 (из CH_3COOH-воды); **I**, ацетофенон (**VI**), 4,6-дифенил-2-пиридон, 5, 204,5—

ХИМ

207,5; α-ацетил-α-толунитрил (**VII**), **II**, 3-фенил-4,6-диметил-2-пиридон, 29, 218—220,5 (из CH_3OH); **III**, **IV**, 3,5-дифенил-4,6-диметил-2-пиридон (**VIII**), 58, 305—307 (из CH_3COOH-воды) (при попытке провести циклизацию **VII** с **VI** происходит самоциклизация **VII** и получается **VIII**, выход 11%; при нагревании 5 *г* **VII** с 2,5 *г* ПФК при 140—150° в течение 30 мин. образуется **VIII**, выход 55%); α-бензоилпропионитрил (**IX**), **II**, 3,6-диметил-4-фенил-2-пиридон, 43, 159,5—161 (из CH_3OH); **IX**, **IV**, 4,5-дифенил-3,6-диметил-2-пиридон, 60, 305—307 (из CH_3OH); α-никотинилпропионитрил, **IV**, 3,6-диметил-4-никотинил-5-фенил-2-пиридон, 34, 310—312 (из CH_3OH-воды и после двукратной сублимации при 235°/2,5 *мм*). Строение полученных 2-пиридонов подтверждено хим. превращениями и УФ-спектрами (приведены данные). Через р-р 40,5 *г* бензоилацетона в 250 *мл* абс. спирта пропускают в течение 1,5 часа сухой NH_3, на другой день получают $C_6H_5COCH{=}C(CH_3)(NH_2)$ (**X**), выход 80%, т. пл. 138,5—140,5. К р-ру C_2H_5ONa (из 2,72 *г* Na) в 100 *мл* абс. спирта прибавляют р-р 13,4 *г* $CNCH_2COOC_2H_5$ в 50 *мл* абс. спирта и, немедленно, 19 *г* **X** в 25 *мл* абс. спирта. Смесь кипятят 6 час., на другой день добавляют воды и конц. HCl, получают 3-циано-4-фенил-6-метил-2-пиридон (**XI**), выход 20%, т. пл. 276—277°. Смесь 0,53 *г* **XI** и 25 *мл* 50%-ной H_2SO_4 нагревают 2 часа при ~100°, кипятят 30 мин., получают **III**, выход 44%. Смесь 11,4 *г* **VIII**, 20 *г* PCl_3 и 25 *мл* $POCl_3$ кипятят 24 часа, получают 2,4-диметил-3,5-дифенил-6-хлорпиридин (**XII**), выход 26%, т. пл. 223—225° (из C_6H_6). Р-р 0,4 *г* **XII** в 50 *мл* абс. спирта и 50 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ гидрируют с 0,2 *г* Pd/C при обычном давлении, получают 2,4-диметил-3,5-дифенилпиридин, выход 43%, т. пл. 99—100,5° (из петр. эф.). 0,22 *г* **V** дегидрируют возгонкой в присутствии 0,11 *г* 5%-ного Pd/C при 200°/30 *мм*, получают 2-окси-4-фенилхинолин (**XIII**), выход 68%, т. пл. 260—261,5° (после возгонки при 180—190°/2 *мм*). **XIII** получен также циклизацией 2-N-ацетиламинобензофенона (**XIV**). Смесь 8 *г* *о*-аминобензофенона и 10,8 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают при ~ 100° в течение 1 часа, добавляют 25 *мл* воды, вновь нагревают 1 час, нейтрализуют, декантируют, масло растворяют в CH_3OH, вымораживанием выделяют **XIV**, выход 82%, т. пл. 78—82°. К нагретой смеси 6 *г* **XIV**, 50 *мл* спирта и 150 *мл* воды добавляют 1,5 *г* NaOH в небольшом кол-ве воды, кипятят 2 часа, охлаждают льдом, фильтруют, кипятят с 100 *мл* 3 н. HCl (к-та) 6 час. и получают **XIII**, выход 74%. Л. Иванова

71651. О реакции 4-пиколина и 2,4-лутидина с формальдегидом. Синтез и химическое поведение 4-метил-2-винилпиридина. Михальский, Студнярский (Über die Umsetzung von 4-Pikolin und 2,4-Lutidin mit Formaldehyd. Synthese und chemisches Verhalten von 4-Methyl-2-vinylpyridin. Michalski Jan, Studniarski Kazimierz), Chem. Technik, 1957, 9, № 2, 96—97 (нем.)

При нагревании 2,4-лутидина (**I**) с эквивалентным кол-вом безводн. параформальдегида (**II**) (155—160°, 50—60 мин.) в запаянной трубке получен 4-метил-2-(β-оксиэтил)-пиридин (**III**), выход > 50%, т. кип. 87—88°/0,5 *мм*, т. пл. 39—40°; пикрат, т. пл. 119—120°; пикролонат, т. пл. 174—175°; хлороплатинат, т. пл. 169—170°. Дегидратацией в присутствии каталитич. кол-ва KOH **III** превращен в 4-метил-2-винилпиридин (**IV**), выход > 90%, т. кип. 76—77°/15 *мм*; пикрат, т. пл. 157—158°, пикролонат, т. пл. 178—180°. Указанное строение приписано **III** и **IV** на том основании, что при гидрировании над Pt (из PtO_2) **IV** количественно дал 4-метил-2-этилпиридин, т. кип. 173—174°; пикрат, т. пл. 122—123°, а при окислении **IV** $KMnO_4$ образовалась 4-метилпиколиновая к-та, т. пл. 138—139°. Исследование продуктов р-ции **I** с формалином, полученных в описанных ранее условиях (Winterfeld K., Archiv für Pharmazie, 1930, 268, 308), показало, что при этом получается не 2-метил-4-(β-оксиэтил)-пиридин, как указывалось прежде, а смесь соединений, содержащая **III**. Из **IV** и *изо*-C_4H_9SH получен $C_5H_3N(CH_3)$-$CH_2CH_2SCH_2CH(CH_3)_2$, т. кип. 76°/0,13 *мм*; пикрат, т. пл. 138—140°; из **IV** и C_6H_5SH получен $C_5H_3N(CH_3)$-$CH_2CH_2SC_6H_5$, т. кип. 136—138°/0,7 *мм*, 92—93°/0,02 *мм*; пикрат, т. пл. 114—117°; из **IV** и морфолина — $C_5H_3N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_2CH_2)_2O$, т. кип. 78—79°/0,01 *мм*; дипикрат. т. пл. 138—140°; из **IV** и $C_6H_5SO_2H$ получен $C_5H_3N(CH_3)CH_2CH_2SO_2C_6H_5$; пикрат, т. пл. 162—164°; пикролонат, т. пл. 182—184°. Более продолжительное нагревание **I** с избытком **II** привело к образованию двухатомного спирта, которому приписано строение 2-(4′-метилпиридил-2′)-пропандиола-1,3, выход 40%, т. кип. 111—113°/0,04 *мм*, т. пл. 84—85°; хлороплатинат, т. пл. 157—158°. При р-ции 4-пиколина с **II** в условиях, указанных выше для синтеза **III**, получен 4-(β-оксиэтил)-пиридин, выход 48%, т. кип. 160—162°/16 *мм*; пикрат, т. пл. 122—123°. Г. Браз

71652. Образование α-пиридонов из α-ацилбензилцианидов. Вайон, Аренс (Formation of α-pyridones from α-acylbenzyl cyanides. Wajon J. F. M., Arens J. F.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 1, 65—74 (англ.)

Показано, что при нагревании смеси $C_6H_5CH(CN)$-COR (**I**) и $C_6H_5CH_2COR'$ (**II**) с конц. H_2SO_4 образуются 4-R-6-R′-3,5-дифенилпиридоны-2 (**III**). Р-ция протекает через промежуточную стадию омыления **I** в C_6H_5CH-$(CONH_2)COR$ (**IV**); подобное представление о механизме образования **III** подтверждено синтезом **III** ($R = R' = CH_3$) (**IIIa**) из **II** ($R' = CH_3$) (**IIa**) и **IV** ($R = CH_3$) (**IVa**) и получением **IIIa** при нагревании **I** ($R = CH_3$) (**Ia**) со смесью лед. CH_3COOH и конц. H_2SO_4 (1 : 3 по объему). В последнем случае, наряду с омылением **Ia** в **IVa**, имеет место превращение **IVa** в $C_6H_5CH(COOH)COR$, из которого после декарбоксилирования образуется **IIa**. При нагревании **I** ($R = C_2H_5$) (**Iб**) и **I** ($R = C_6H_5CH_2$) (**Iв**) со смесью CH_3COOH и H_2SO_4, наряду с **III**, образуются также соответствующие пиримидинолы. Смесь 0,02 моля **I**, 0,04 моля **II** и 2 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают до 80°, через 2 часа т-ру поднимают до 100°, еще через 2 часа до 120°, выдерживают 1 час, выливают в воду, нейтрализуют насыщ. р-ром Na_2CO_3 и обрабатывают C_6H_6. Описанным способом получены **IIIa**, выход 56%, и следующие **III** (указаны RR′, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, C_6H_5, 53, 308—311; CH_3, $C_6H_5CH_2$, 28, 218—220,5; C_2H_5, CH_3, 27, 268—271; C_2H_5, C_2H_5 (**IIIб**) в смеси с 3-фенил-4-этил-5-метил-6-бензилпиридоном-2 (**V**), 46 (общий выход), 262—263 и 214—218 (дробная кристаллизация из сп.); C_2H_5, C_6H_5, 34, 270—273; C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, 27, 260—263; C_6H_5, CH_3 (**IIIв**), 44, 303—305; C_6H_5, C_6H_5 (**IIIг**), 50, —; C_6H_5, $C_7H_5CH_2$, 24, 298—300; $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, 26, 292—294; $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$ (**IIIд**), 12, 262—264. Смесь 11 *г* **I** ($R = C_6H_5$) (**Iг**), 6 *г* **IIa**, 30 *мл* лед. CH_3COOH и 8 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят до прекращения выделения CO_2 и по охлаждении нейтрализуют насыщ. р-ром Na_2CO_3, получают **IIIв**, выход 4,7 *г*; из маточного р-ра выделяют **IIIг**. Аналогично из **Iб** с **II** ($R' = C_2H_5$) и **Iв** с **II** ($R = C_6H_5CH_2$) получают соответственно: **IIIб** или **V**, т. пл. 262—263° (из маточного р-ра выделяют 2-метил-5-фенил-6-этилпиримидинол-4, т. пл. 212—216°) и **IIIд**, выход 2 *г* (из 11,8 *г* **Iв**). Смесь 48 *г* **Ia**, 60 *мл* лед. CH_3COOH и 20 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают до начала выделения CO_2, выдерживают 1 час при той же т-ре, осторожно нагревают до прекращения выделения CO_2, выливают в воду и нейтрализуют р-ром Na_2CO_3, получают **IIIa**, выход 68—70%, т. пл. 296—297° (осаждение водой из горячей CH_3COOH). Аналогично из 11 *г* **Iг** с 15 *мл* лед.

XUM

CH_3COOH и 4,5 *мл* конц. H_2SO_4 получают 3 *г* **IIIг**, т. пл. 272—273° (из разб. CH_3COOH). Смесь 3,5 *г* **IVа**, 5,4 *г* **IIа**, 4 *мл* лед. CH_3COOH и 4 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 2 часа при т-ре выделения CO_2 и затем 10 мин. при кипении, после обычной обработки получают **IIIа**, выход 57%. Смесь 10 *г* **IIIа** и 20 *мл* $POCl_3$ нагревают 48 час. при 160° в запаянной трубке, получают 2-хлор-4,6-диметил-3,5-дифенилпиридин (**VI**), выход 71%, т. пл. 219—220° (из ацетона). Р-р 19,5 *г* **VI** в 750 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 24 часа (100 *ат*, 145°) с 20 *г* 5%-ного Pd/C, получают 2,4-диметил-3,5-дифенилпиридин, т. пл. 101—101,5° (из сп.); пикрат, т. пл. 144—146°. Л. Яхонтов

71653. **Реакция Михаэля с пиколил-2-кетонами. Бейер, Лёссиг, Шуди** (Über die Michael-Addition von Picolyl-(2)-ketonen. Beyer Hans, Lässig Wolfgang, Schudy Gerhard), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 592—598 (нем.)

Исследованы р-ции пиридил-2-ацетона (**I**), 2-фенацилпиридина (**II**) или дезоксипиридоина (**III**) с акрилонитрилом (**IV**), метилвинилкетоном (**V**) или бензальацетофеноном (**VI**). **I—III** реагируют с 1 молем **IV** в абс. спирте в присутствии КОН, образуя нитрилы γ-ацетил-(**VIIа**), γ-бензоил-(**VIIб**) и γ-(пиридоил-2)-(**VIIв**)-γ-(пиридил-2)-масляных к-т, гидролизованных нагреванием с H_2SO_4 в соответствующие к-ты (**VIIIа—в**); **VIIIб** гидролизуется горячим конц. КОН в C_6H_5COOH и γ-(пиридил-2)-масляную к-ту, выход 79%, т. пл. 85° (из бзл.). При взаимодействии **I** с 2—5 молями **IV** получается с 82—85%-ным выходом нитрил γ-(пиридил-2)-γ-ацетилпимелиновой к-ты, т. пл. 111,5° (из сп.); фенилгидразон (ФГ), т. пл. 161° (из сп.); пикрат (ПК), т. пл. 134° (разл.; из сп.). При р-ции **I** с 1 молем **V** и **VI** в результате отщепления воды от промежуточных продуктов присоединения образуются 3-метил-(**IXа**) и 3,5-дифенил-(**IXб**)-6-(пиридил-2)-циклогексен-2-оны-1, находящиеся, по-видимому, в равновесии с таутомерными формами, и дегидрированные в 3-метил-(**Xа**) и 3,5-дифенил-(**Xб**)-6-(пиридил-2)-фенолы. **II** и **III** дают с **V** или **VI** нециклизующиеся аддукты: 5-бензоил-(**XIа**) или 5-пиридоил-(**XIб**)-5-пиридилпентаноны-2 и γ-бензоил-(**XIIа**) или γ-пиридоил-(**XIIб**)-β-фенил-γ-пиридилбутирофеноны. **IXб** в горячей CH_3COOH присоединяет Br_2, образуя с 40%-ным выходом дибромсоединение, т. пл. 206—207° (из сп.). К р-ру 0,43 моля **I** в 10—20 *мл* абс. спирта добавляют КОН, приливают по каплям при 60° 0,45 моля **IV**, кипятят 5 мин., выливают в 5-кратный объем ледяной воды, отделяют осадок, фильтрат подкисляют, вымывают эфиром **IV**, подщелачивают и извлекают эфиром или $CHCl_3$ **VIIа**, выход 44,5%, т. кип. 188—192°/15 *мм*; ФГ, т. пл. 180,5—181° (разл.; из сп.); ПК, т. пл. 124—125° (разл.; из сп.). К взвеси 0,1 моля хлоргидрата **II** в 30 *мл* абс. спирта добавляют 8 *г* КОН, приливают по каплям (см. выше) 0,1 моля **IV** в 10 *мл* спирта и выделяют **VIIб**, выход 48%, т. пл. 75° (из сп.). Аналогично получают **VIIв**, выход 51%, т. пл. 72° (из сп.). 0,01 моля **VIIа—в** кипятят 30 мин. с 6 *мл* конц. H_2SO_4, р-р разбавляют 50 *мл* воды, нейтрализуют содой или NH_3 и извлекают $CHCl_3$ (указаны выход в % и т. пл. в °С): **VIIIа**, 83,5, 121 (из эф.); **VIIIб**, 89, 134—135° (из водн. ацетона), или **VIIIв**, 90, 108 (из *н*-C_7H_{16}). Из 0,2 моля **I** и 0,22 моля **V** или **VI** получают (см. выше) **IXа**, выход 11 *г*, т. кип. 154°/12 *мм*; ФГ, т. пл. 151—152° (разл.; из сп.); ПК, т. пл. 111—112° (разл.), или **IXб**, выход 77%, т. пл. 152°; ПК, т. пл. 185° (разл.; из сп.). Аналогично получают **XIа**, т. пл. 166° (из сп.), **XIб**, выход 65%, т. пл. 151° (из эф.); **XIIа**, выход 69%, т. пл. 188° (из пиридина), и **XIIб**, выход 71%, т. пл. 196—197° (из сп.). Смесь 0,04 моля **IXа** и 2 *г* S нагревают 45 мин. при 180° и извлекают эфиром **Xа**, выход 34%, т. пл. 50° (из сп.); ПК, т. пл. 197° (разл.; из сп.). 5 ммолей **IXб** и 1 *г* Se нагревают 2—3 часа при 200—250° и извлекают эфиром **Xб**, выход 44%, т. пл. 157,5° (из сп.). Д. Витковский

71654. **К методике получения N-окисей пиридина и хинолина. Али-Заде М.**, Уч. зап. Ленинабадск. гос. пед. ин-та, 1956, вып. 3, 111—116

При обработке пиридина (**I**) и хинолина H_2O_2 в отсутствие CH_3COOH N-окиси не образуются. Для удовлетворительного течения р-ции необходимо присутствие CH_3COOH в кол-ве 1 моля на 1 моль основания. Дальнейшее увеличение кол-ва CH_3COOH приводит лишь к незначительному повышению выхода N-окиси. Смесь 40 *г* **I**, 300 *мл* лед. CH_3COOH и 85 *мл* 35%-ной H_2O_2 нагревают 12 час. при 70—80°, упаривают в вакууме до 100 *мл*, прибавляют 100 *мл* воды и упаривают в вакууме досуха; остаток обрабатывают Na_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$; получают N-окись пиридина, выход 94,08%, т. кип. 170—172°/4 *мм*, т. пл. 60—61°. Аналогично получают дигидрат N-окиси хинолина, выход 91,7%, т. кип. 171°, т. пл. 60° (из воды). А. Гуревич

71655. **Получение некоторых замещенных 2,6-*бис* (пиридил-2)-пиридинов. Кейс, Каспер** (The preparation of some substituted 2,6-*bis*-(2-pyridyl)-pyridines. Case Francis H., Kasper Thomas J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 22, 5842—5844 (англ.)

Синтезированы 2,6-*бис*-производные 4-фенилпиридина с заместителями: 4-метилпиридил-2-(**I**), 4-этил-пиридил-2-(**II**), 4-фенилпиридил-2-(**III**), 6-фенилпиридил-2-(**IV**) и хинолил-2-(**V**). **I** получен по схеме: 2-амино-4-метилпиридин (**VI**) → 2-бром-4-метилпиридин (**VII**) → 2-циан-4-метилпиридин (**VIII**) → 2-ацетил-4-метилпиридин (**IX**). Взаимодействие **IX** с C_6H_5CHO (**X**), NH_4OH и CH_3COONH_4 приводит к **I**. По аналогичным схемам синтезированы **II—V**. Из 2-бром-4-этилпиридина (**XI**) и 2-бром-4-фенилпиридина (**XII**) по р-ции Ульмана получены соответственно 4,4′-диэтил (**XIII**) и 4,4′-дифенил (**XIV**)-2,2′-бипиридины. Смесь 1 моля 4-метилпиридина, 1,18 моля NH_2Na и 2,2 моля $C_6H_5N(CH_3)_2$ нагревают 6 час. при 150—160°, разбавляют водой, отделяют органич. слой, высушивают и перегоняют в вакууме; получают **VI**. Аналогично получены 4-этил-2-аминопиридин, выход 53%, т. пл. 70—71° (из петр. эф.), 4-фенил-2-аминопиридин, выход 53%, т. пл. 164—165° (из бзл.), и 6-фенил-2-аминопиридин, выход 70%, т. пл. 71—72° (из петр. эф.). К р-ру 0,3 моля **VI** в 175 *мл* 48%-ной HBr прибавляют 42 *мл* Br_2, обрабатывают р-ром 52 *г* $NaNO_2$ в 74 *мл* воды (при т-ре < 5°), прибавляют р-р 112 *г* NaOH в 285 *мл* воды (при т-ре < 20°) и извлекают эфиром; получают **VII**. Аналогично получены **XI**, выход 88%, т. кип. 103—105°/11 *мм*, **XII**, выход 63%, т. пл. 65—66° (из петр. эф.) и 6-фенил-2-бромпиридин, выход 62%, т. пл. 51—52° (из петр. эф.). Смесь 1 моля **VII** и 1,1 моля CuCN нагревают до начала р-ции, быстро эвакуируют воздух до остаточного давления 40 *мм* и перегоняют; получают **VIII**, выход 28%, т. пл. 88—89° (из петр. эф.). Аналогично (с 1,5 моля CuCN и при остаточном давлении 5 *мм*) получены 4-фенил-2-цианпиридин (**XV**), выход 60%, т. пл. 99—100° (и петр. эф.), 6-фенил-2-цианпиридин (**XVI**), выход 67%, т. пл. 64—66° (из петр. эф.), и 4-этил-2-цианпиридин, выход 61%, т. кип. 123—124°/11 *мм*. К охлажд. льдом р-ру 0,1 моля **VIII** в 125 *мл* C_6H_6 и 100 *мл* эфира прибавляют эфир. р-р гриньяровского реактива (из 35,5 *г* CH_3J и 6 *г* Mg) и размешивают 1 час. при ~ 20°, получают **IX**, выход 59%, т. кип. 95—97°/15 *мм*, т. пл. 33—34° (из петр. эф.). Так же получен 2-ацетил-4-этилпиридин, выход 47%, т. кип. 100—101°/11 *мм*. 20 *г* **XVI** подвергают алкоголизу кипячением (5 час.) с 220 *мл* на-

сыщ. спирт. р-ра HCl. Выход 2-карбэтокси-6-фенилпиридина (**XVII**) 79%, т. пл. 56—57° (из петр. эф.). Аналогично из **XV** получен 2-карбэтокси-4-фенилпиридин (**XVIII**), выход 73%, т. пл. 60—61° (из петр. эф.). Конденсация 0,088 моля **XVII** и 0,18 моля этилацетата в присутствии 0,135 моля C_2H_5ONa в 125 *мл* C_6H_6 (кипячение, 21 час с последующей обработкой р-ром 4,4 *г* NaOH в 90 *мл* воды приводит к 2-ацетил-6-фенилпиридину, выход 54%, т. пл. 75—76°. Аналогично из **XVIII** получен 2-ацетил-4-фенилпиридин, выход 60%, т. пл. 75—76° (из петр. эф.). Смесь 2,2 ммоля **IX**, 1 ммоля **X**, 0,3 ммоля CH_3COONH_4 и 9 ммолей NH_4OH в 28%-ном водн. р-ре нагревают в трубке (250°, 5 час.) и извлекают C_6H_6; получают **I**, выход 18%, т. пл. 228—229° (из бзл.); аналогично получены (указаны выход в %, т. пл. в °С): **II**, 16, 114—115 (из петр. эф.); **III**, 21, 257—258 (из $C_2H_5NO_2$); **IV**, 17, 190—191 (из петр. эф.); **V**, 18, 295—296 (из бзл.). Смесь 6 *г* **XII**, 6 *г* Cu и 12 *г* бифенила нагревают 3 часа при 250°, извлекают конц. HCl, подщелачивают и извлекают эфиром; получают **XIV**, выход 17,7%, т. пл. 187—188° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично из 28 *г* **XI** с 43,5 *г* Cu (200—220°, 1 час) получают **XIII**, выход 25%, т. кип. 147—150°/0,3 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 193—195 (из сп.-ацетона).

Л. Яхонтов

71656. Новые соли изониазида и изоникотинилгидразидонов. Сообщение I. Нёзиль, Сегонн (Nouveaux sels de l'isoniazide et d'isonicotinylhydrazidones. (Premier mémoire). Neuzil E., Segonne J.), Ann. pharmac. franç., 1956, **14**, № 4, 289—305 (франц.)

Получено десять органич. солей гидразида изоникотиновой к-ты (**I**): сульфосалицилат, $C_6H_7ON_3 \cdot C_7H_6O_6S \cdot H_2O$, т. пл. 260° (разл.), бензолсульфонат, $C_6H_7ON_3 \cdot C_6H_6O_3S \cdot 0{,}5H_2O$, т. пл. 162—163° (разл.), *о*-фталат, $C_6H_7ON_3 \cdot C_8H_6O_4$, т. пл. 151°, 2,5- и 3,5-динитробензоаты, $C_6H_7ON_3 \cdot C_7H_4O_6N_2$, т. пл. 152° и 167° соответственно, соль коричной к-ты, $C_6H_7ON_3 \cdot C_9H_8O_2$, т. пл. 131°, резорцилат $C_6H_7ON_3 \cdot C_7H_6O_4$, т. пл. 222—223°, *п*-оксибензоат, $C_6H_7ON_3 \cdot C_7H_6O_3$, т. пл. 157—158° (все эти соли получают в спирт. или водно-спирт. среде), *м*-нитробензолсульфонат, $C_6H_7ON_3 \cdot C_6H_5O_5NS$, т. пл. 260°, нафталин-2-сульфонат, $C_6H_7ON_3 \cdot C_{10}H_8O_3S \cdot H_2O$, т. пл. 251° (из сп.). Перхлорат **I** получают при добавлении 1 объема $HClO_4$ (*d* 1,61) к 10 объемам 10%-ного водн. р-ра **I**. **I** с альдегидами образует изоникотинилгидразидоны (**II**); из *о*-нитробензойного альдегида — $C_{13}H_{10}O_3N_4$ (**IIа**), салицилового — $C_{13}H_{11}O_2N_3$ (**IIб**), анисового — $C_{14}H_{13}O_2N_3$ (**IIв**), *п*-диметиламинобензойного — $C_{15}H_{16}ON_4$ (**IIг**), протокатехового — $C_{13}H_{11}O_3N_3$ (**IIд**), ванилина — $C_{14}H_{13}O_3N_3$ (**IIе**), гелиотропина — $C_{14}H_{11}O_3N_3$ (**IIж**), коричного — $C_{15}H_{13}ON_3$ (**IIз**), фурфурола — $C_{11}H_9O_2N_3$ (**IIи**). При взаимодействии **I** с альдегидами в присутствии органич. к-т получают органич. соли **II**: 1) бензолсульфонаты **IIа — и** (далее всюду перечисляются **II** и т. пл. соли его в °С): **а**, 233 (полугидрат); **б**, 204; **в**, 200; **г**, 152—153 (дигидрат); **д**, 164 (дигидрат); **е**, 164 (дигидрат); **в**, 165; **з**, 145 (тригидрат); **и**, 202; с аллоксаном (**III**), галактуроновой к-той и изатином (**IV**) бензолсульфонаты **II** не образуются; 2) *о*-толуолсульфонаты **II**: **в**, 250 (разл.); **г**, 233 (моногидрат); **з**, 220 (разл.); **и**, 216 (при р-ции с **IV** вместо соли получают **II**); 3) *п*-толуолсульфонаты **II**: **в**, 210; **г**, 232; **е**, 165 (моногидрат); **ж**, 227—234 (разл.; моногидрат); **з**, 230; **и**, 211; **а**, **б**, **д** в чистом виде не выделены; с **III**, **IV** и $CH_3COCOONa$ вместо ожидаемых *п*-толуолсульфонатов выделены продукты конденсации с **II**; 4) *м*-нитробензолсульфонаты **II**: **а**, 217; **б**, 218; **в**, 187 (моногидрат); **г**, 200; **д**, 136 (дигидрат); **ж**, 299; **з**, 224 (моногидрат); **и**, 218; **III** и **IV** в присутствии **II** и *м*-нитробензолсульфокислоты дают только продукты конденсации с **II**; 5) трихлорацетаты **II**: **б**, 235 (разл.); **в**, 169 (моногидрат); **г**, 198 (моногидрат); **д**, 210—215 (разл.); **з**, 184—195 (разл.; полугидрат); **и**, 184 (разл.); **III** и **IV** не дают трихлорацетатов. Получен также малеат **II** *п*-диметиламинобензойного альдегида $C_{15}H_{16}ON_4 \cdot C_4H_4O_4$, т. пл. 205° (полугидрат), т. пл. 198° (моногидрат), т. пл. 193° (моногидрат) и т. пл. 199° (безводн.). С уксусной, монохлоруксусной, дихлоруксусной, циануксусной, муравьиной, молочной и миндальной к-тами получить соли **II** *п*-диметиламинобензальдегида не удалось. При действии сульфосалициловой к-ты на **II** глюкуронолактона происходит гидролиз и вместо ожидаемой соли образуется сульфосалицилат **I**.

Л. Иванова

71657. Соли *биз*-четвертичных аммониевых оснований. Матвеев Б. В., Зальманович М. З., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 182—185

Взаимодействием 1,4-дибромпентена-2, 1,4-дибром-2-метилбутена-2, 2,5-дибромгексена-3- и 1,4-дибром-2,3-диметилбутена-2 с $(CH_3)_3N$ получены соответственно бромистые 1,4-*бис*-(триметиламмоний)-пентен-2, 1,4-*бис*-(триметиламмоний)-2-метилбутен-2, 2,5-*бис*-(триметиламмоний)-гексен-3 (**I**) и 1,4-*бис*-(триметиламмоний)-2,3-диметилбутен-2, обладающие гипотензивным действием, наиболее сильно выраженным у **I**. При охлаждении смешивают бензольные р-ры 1 моля дибромида и 4 молей $(CH_3)_3N$ и выдерживают смесь в запаянной ампуле при ~ 20° 15—20 дней. Взаимодействием 1,4-дибромбутена-2 и указанных выше дибромидов с C_5H_5N получены бромистые 1,4-*бис*-пиридинийбутен-2, 1,4-*бис*-пиридинийпентен-2 (**II**), 1,4-*бис*-пиридиний-2-метилбутен-2, 2,5-*бис*-пиридинийгексен-3 и 1,4-*бис*-пиридиний-2,3-диметилбутен-2, обладающие ганглиоблокирующими свойствами, наиболее сильно выраженными у **II**. К р-ру 0,1 моля C_5H_5N в абс. спирте осторожно прибавляют 0,05 моля дибромида и выдерживают смесь в запаянной ампуле 3—4 дня при ~ 20°, получают бромистые соли 1,4-*бис*-пиридинийбутена-2 и его гомологов.

Ю. Волькенштейн

71658. Некоторые 2,3-полиметилениндолы и 2,3-полиметиленхинолины. Попытка синтеза конденсированных с макроциклом азотистых гетероциклических соединений. Жаккиньон, Быу Хой (Some 2,3-polymethylene-indoles and -quinolines. An attempt to synthesize large-ring nitrogen heterocycles. Jacquignon Pierre, Buu-Hoi Ng. Ph.), Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 72—74 (англ.)

Конденсацией изатина (**I**) и его производных с циклич. кетонами по Пфитцингеру синтезированы соединения ряда 2,3-полиметиленцинхониновой к-ты (**IIа**), декарбоксилированием которых получены соответствующие 2,3-полиметиленхинолины (**IIб**). Циклизацией фенилгидразонов циклич. кетонов по Фишеру получены соединения ряда 2,3-полиметилениндола (**III**). Попытка дегидрировать **IIб** и **III** при помощи хлоранила с целью получения макроциклич. аналогов акридина

IIа R=COOH
IIб R=H
III

и 1-аза-2,3-бензазулена не привела к положительному результату. Смесь 13 *г* циклооктанона (**IV**), 15 *г* **I** и р-ра 16 *г* KOH в 100 *мл* спирта кипятят 15 час., отгоняют спирт, разбавляют водой, водн. слой обрабатывают эфиром и подкисляют CH_3COOH; получают **IIа** (R' = H, *n* = 6), выход 80—85%, т. пл. 342—343° (из сп.-бзл.). Аналогично циклизацией производных **I** с **IV** и циклопентадеканоном получают следующие **IIа** (указаны R', *n*, выход в %, т. пл. в °С): Cl, 6, 85—90, 348—349 (из сп.-бзл.); Br, 6, 90, 350—351 (из сп.-бзл.); Br, 13, 90, 312 (из CH_3COOH). При конденсации 5-бром-**I**

с цибетоном (V) в аналогичных условиях получают 6-бром-[(1′,2′—2,3)-циклогептадека- 1′,2′,9′,10′-диено]- цинхониновую к-ту, т. пл. 270° (из сп.). При нагревании IIa (R′ = H, *n* = 6) выше т-ры плавления получают IIб (R′ = H, *n* = 6), выход 90%, т. пл. 59° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 206—207° (из сп.). Аналогично получают следующие IIб (указаны R′ *n*, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. пикрата в °C): Cl, 6, 80, 120—121 (из CH_3OH), 239 (из сп.); Br, 6, —, 129—130 (из сп.), 238—239 (из сп.); Br, 13, —, 55, 194—195. Смесь 4 *г* IV и 3 *г* $C_6H_5NHNH_2$ (VI) нагревают 20 мин. при 120—130° с отгонкой воды, прибавляют р-р HCl (газ) в CH_3COOH, кипятят несколько секунд, выливают в воду и извлекают C_6H_6, получают III (R = H, *n* = 6), выход 90%, т. кип. 215—216°/18 *мм*, т. пл. 71° (из петр. эф., т. кип. 35—65°); пикрат, т. пл. 97° (из сп.); аддукт с тетрахлорфталевым ангидридом (VII), т. пл. 132° (из CH_3COOH). Аналогично получают другие III (указаны R, *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *nD*, т. пл. пикрата в °C, т. пл. аддукта с VII в °C): CH_3, 6, 70, 212—213/17, 1,6005 (23°), 77 (из петр. эф.), 112 (из CH_3COOH); CH_3, 13, 70—75, 300—302/40, 1,5151 (23,5°), —, 147 (из CH_3COOH). Из V и VI в аналогичных условиях получен [(1′,2′—2,3)-циклогептадека-1′,2′,9′,10′-диено]-индол; аддукт с VII, т. пл. 113° (из CH_3COOH). А. Травин

71659. О получении 2-оксихинолинкарбоновой-4 кислоты из изатина. Эгли, Рихтер (Über die Darstellung der 2-Hydroxychinolin-4-carbonsäure aus Isatin. Egli Robert A., Richter Carl), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 499—501 (нем.; рез. англ.)

Установлено, что при получении 2-оксихинолинкарбоновой-4 к-ты (I) из изатина (II) через N-ацетилизатин (III) и N-ацетилизатиновую к-ту (IV) две первых р-ции обратимы, последняя — необратима. Найдены условия ведения процесса с выделением III и IV, дающие увеличение выхода. Осуществлено также непосредственное получение I из II без выделения III и IV. В р-р 19,4 *г* Na_2CO_3 в 630 *мл* воды вносят 63 *г* III, кипятят 30 мин. и подкисляют HCl до pH 1—2, получают IV, выход 79%, т. пл. 167—168° (испр.; разл.; из метилизобутилкетона). В р-р 0,55 моля Na_2CO_3 в 950 *мл* воды быстро вносят при ~20° 1 моль III, медленно нагревают, кипятят 30 мин., прибавляют при т-ре кипения за 2 часа 176 *г* 25%-ного р-ра NaOH, кипятят еще 2 часа, охлаждают во льду и подкисляют 10%-ной HCl до pH 3—4, получают I, выход 79%, т. пл. ~345° (разл.). Смесь 9 *г* II, 9,7 *г* Na_2CO_3, 9,8 *г* 96%-ного $(CH_3CO)_2O$ и 50 *мл* лед. CH_3COOH кипятят до удаления CO_2, нагревают в автоклаве 5—10 час. при 180—190° (9 *ати*) или 1—2 часа при 210—220° (13 *ати*) и перемешивают с 9,6 *г* 35%-ной HCl; выпавший через 1—2 дня продукт р-ции обрабатывают 30 мин. при кипячении р-ром 3 *г* Na_2CO_3 в 70 *мл* воды и фильтрат подкисляют 10%-ной HCl до pH 1—2, получают I, выход 65—72%. Ю. Волькенштейн

71660. Взаимодействие нитроолефинов и соединений с активными метильными группами. Перекалин В. В., Полянская А. С., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 3, 441—444

При взаимодействии нитроизогексилена, нитростирола и фурилнитроэтилена с тринитротолуолом, мезометилакридином, йодметилатами хинальдина и 2-метилбензтиазола синтезированы следующие соединения (приведены продукты р-ции, р-ритель, т-ра р-ции в °C, длительность в час., выход в % и т. пл. в °C): 1-нитро-2-фенил-3-(2′,4′,6′-тринитрофенил)-пропан, расплав, ~50, 7, 70, 162,5 (из бзл.); 1-нитро-2-фурил-3-(2′,4′,6′-тринитрофенил)-пропан, бзл., 20, 24, 63, 4, 137—138 (из бзл.), 9-(β-изобутил-γ-нитропропил)-акридин, CH_3OH, т. кип., 5,53, 5, 148—149 (из сп.); 9-(β-фенил-γ-нитропропил)-акридин (I), бзл., т. кип. 5, 56, 5, 164,6 (из дихлорэтана); 9-(β-фурил-γ-нитропропил)-акридин, бзл., т. кип., 8, 69, 5, 166—166,5 (из бзл.); йодметилаты 2-(β-изобутил-γ-нитропропил)-хинолина, CH_3OH, 40, 5, 62, 7, 178 (из CH_3OH); 2-(β-фенил-γ-нитропропил)-хинолина, бзл., т. кип., 8, 96, 174,5 (из CH_3OH); 2-(β-фурил-γ-нитропропил)-хинолина, бзл., т. кип., 1, 84, 161 (из сп.); 2-(β-изобутил-γ-нитропропил)-бензтиазола, CH_3OH, т. кип. 4, 59, 5, 153 (из сп.); 2-(β-фенил-γ-нитропропил)-бензтиазола, CH_3OH, т. кип. 4, 52, 3, 171 (из CH_3OH); 2-(β-фурил-γ-нитропропил)-бензтиазола, бзл., т. кип., 4, 86, 163 (из CH_3OH). Синтезы осуществлены при взаимодействии эквимолекулярных кол-в реагентов в присутствии $(C_2H_5)_3N$, при получении I в качестве катализатора использован пиридин. Предположено, что механизм этой конденсации связан с образованием реакционного комплекса, который превращается в конечный продукт в результате присоединения CH_3-группы метильной компоненты в положении 1—4 к нитроолефину. Полученные соединения при восстановлении и нагревании с HCl (к-той) превращены в соответствующие амины и карбоновые к-ты. Р. Глушков

71661. Получение 2-(2′-пиридил)-10-оксибензо-[h]-хинолин-4-карбанилида и его комплексы с металлами. Брус (The preparation and metal complexing of 2-(2′-pyridyl)-10-hydroxybenzo [h] quinoline-4-carboanilide. Bruice Thomas C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 702—705 (англ.)

Исходя из *пери*-нафтиламинсульфокислоты (I), через O,N-диацетил-*пери*-аминонафтол (II), получен O-метил-N-ацетил-*пери*-аминонафтол (III), который превращен в хлоргидрат *пери*-метоксинафтиламина (IV). Действием диэтилового эфира мезоксалевой к-ты (V) на IV синтезирован 8-метоксибенз-[g]-индолиндион-2,3 (VI), из которого с α-пиридилметилкетоном (VII) по р-ции Пфитцингера получена 2-(2′-пиридил)-10-метоксибензо-[h]-хинолинкарбоновая-4 к-та (VIII). Кипячение VIII с HBr (к-той) приводит к 2-(2′-пиридил)-10-оксибензо-[h]-хинолинкарбоновой-4 к-те (IX), из которой получают 2-(2′-пиридил)-10-оксибензо-[h]-хинолин-4-карбанилид (X). При изучении способности X к внутреннему комплексообразованию найдено, что X образует с двухвалентными металлами комплексы состава 1 : 1 и устойчивость комплексов выражается рядом: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ и $Mg^{2+} = 0$. Показано, что сходный по строению анилид 2-(2′-пиридил)-цинхониновой к-ты (XI) образует комплексы, содержащие 1 и 2 молекулы XI. К р-ру 120 *г* KOH и 120 *г* NaOH в 200 *мл* воды, находящемуся в омедненном сосуде прибавляют, при 100° 0,18 моля I, нагревают 7 час. при 225—230°, к охлажд. плаву прибавляют по каплям р-р 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 100 *мл* лед. CH_3COOH и по окончании р-ции еще 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$, кипятят 1 час и выливают в 1,5 *л* воды. Полученный II высушивают, без очистки суспендируют в 250 *мл* абс. CH_3OH, содержащего 0,176 моля CH_3ONa, при слабом нагревании прибавляют по каплям 0,128 моля $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 4 часа, повторно вносят CH_3ONa и $(CH_3)_2SO_4$, вновь кипятят 4 часа, удаляют р-ритель, остаток растирают с C_6H_6, бензольный р-р пропускают через Al_2O_3 и упаривают; получают III, выход 15,5%, т. пл. 130—131° (из ацетона). Неочищ. III кипятят 10 час. с 6 н. HCl (10 *мл* на 1 *г* III); получают IV, выход 13,9%. К суспензии 0,815 моля CH_3ONa в 700 *мл* сухого C_6H_6 и 140 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ прибавляют по каплям 0,5 моля этилового эфира α-пиколиновой к-ты, затвердевшей массе дают остыть, прибавляют 250 *мл* конц. HCl и кипятят 4 часа; из органич. слоя, нейтрализованного Na_2CO_3, получают VII, выход 77,5%, т. кип. 42,5°/2,2 *мм*. При легком нагревании растворяют 0,015 моля IV в 120 *мл* лед. CH_3COOH, прибавляют 0,016 моля V, кипятят 1 час, отгоняют р-ритель, остаток промывают 1 н. HCl, прибавляют 200 *мл* 5%-ного

ХИМ

КОН, 8 час. продувают воздух и подкисляют HCl (к-той); получают **VI**, выход 57%, т. пл. 272—273° (из C_5H_5N). К кипящему р-ру 0,0066 моля **VI** в 60 *мл* 5%-ного КОН и 90 *мл* спирта прибавляют 0,061 моля **VII**, кипятят 24 часа, в вакууме отгоняют р-рители, остаток экстрагируют 2%-ным КОН и экстракт подкисляют CH_3COOH; получают **VIII**, выход 52—83%, т. пл. 236—237°; хлоргидрат, т. субл. 332—342°. Смесь 0,007 моля **VIII**, 20 *мл* 48%-ной HBr и 1 *мл* фосфорноватистой к-ты кипятят 8 час., разбавляют водой и осадок очищают переосаждением через К-соль; получают **IX**, выход 67,5%, т. пл. 350—351° (из C_5H_5N). Смесь 0,00032 моля **IX**, 7 *мл* сухого C_6H_6 и 0,0023 моля $SOCl_2$ кипятят 2 часа, охлаждают, прибавляют 0,052 моля $C_6H_5NH_2$ в 5 *мл* сухого C_6H_6, кипятят 30 мин., выливают в воду, упаривают, экстрагируют разб. р-ром K_2CO_3, остаток растворяют в $HCON(CH_3)_2$ и разбавляют водой; получают **X**, выход 70%, т. пл. 300—301° (разл.). Смесь 2-(2′-пиридил)-цинхониновой к-ты и избытка $SOCl_2$ кипятят до растворения, в вакууме отгоняют $SOCl_2$ и остаток нагревают с избытком $C_6H_5NH_2$; получают **XI**, т. пл. 238° (из CH_3OH и ацетона).

Ю. Волькенштейн

71662. Bz-изохинолилальдегиды. Родионов В. М., Алексеева Е. Н., Влэдуц Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 734—742

Окислением 5-метил-(**I**), 7-метил-(**II**) или 7-метил-1-фенил-(**III**) изохинолинов SeO_2 получены 5-формил-(**IV**), 7-формил-(**V**) и 7-формил-1-фенил-(**VI**) изохинолины. **V** и **VI** конденсированы с малоновой к-той (**VII**) в β-(изохинолил-7)-(**VIII**) и β-(1-фенилизохинолил-7)-(**IX**)-акриловые к-ты; с CH_3NO_2 в присутствии диметиланилина (**X**) — в β-(изохинолил-7)-(**XI**) и β-(1-фенилизохинолил-7)-(**XII**)-α-нитро-β-оксиэтаны; с ацетоном в присутствии NaOH — в 1,5-ди-(изохинолил-7)-(**XIII**) и 1,5-ди-(1-фенилизохинолил-7)-(**XIV**)-пентадиен-1,4-оны-3. **I**, т. пл. 47—48°; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 187—189° (из сп.-лигр-эф.); пикрат (ПК), т. пл. 235—236° (из сп.), синтезирован с 18%-ным выходом циклизацией N-формил-β-*о*-толил-β-метоксиэтиламина (**XV**) кипячением 5 час. с $POCl_3$ и P_2O_5, или дегидрированием над скелетным Ni 5-метил-3,4-дигидроизохинолина; ХГ, т. пл. 228—229° (из сп.-эф.); ПК, т. пл. 182—183° (из сп.), полученного с 51,8%-ным выходом циклизацией N-формил-β-*о*-толилэтиламина (см. Whaley, Hartung, J. Organ. Chem., 1949, **14**, 650); для получения **XV** *о*-метил-ω-нитростирол р-цией на холоду с метанольным р-ром CH_3ONa с подкислением продукта CH_3COOH превращен в 1-метил-2-(α-метокси-β-нитроэтил)-бензол, выход 76%, т. кип. 127—129°/12 *мм*, восстановленный омедненной Zn-пылью в 85%-ной HCOOH в β-*о*-толил-β-метоксиэтиламин, выход 36%, т. кип. 113—115°/12 *мм*, ХГ которого (т. пл. 153—154°) формилирован нагреванием (4 часа, 160°) со смесью HCOONa и HCOOH в **XV**. **II**, выход 26,6%, т. пл. 67—68°; ХГ, т. пл. 185—186° (из *изо*-C_3H_7OH-лигр.-эф.); ПК, т. пл. 197—198°, синтезирован восстановлением формильного производного (**XVI**) ω-амино-*п*-метилацетофенона (**XVII**) амальгамой Na в спирте или изопропилатом Al в 1-*п*-толил-2-формиламиноэтанол-1 (**XVIII**), выход 60—78%, т. кип. 172—176°/2,5 *мм*, и циклизацией **XVIII** (см. Reichert B., Baege H., Pharmazie, 1947, **2**, 451). **III**, т. пл. 103—104°; ХГ, т. пл. 150,2—150,8° (из сп.); ПК, т. пл. 178,5—179,2° (из сп.),— восстановлением бензоильного производного **XVII**, т. пл. 118—119° (из сп.), амальгамой Na в спирте при 40° в 1-*п*-толил-2-бензоиламиноэтанол-1 (**XIX**), выход 73%, т. пл. 175—176° (из сп.), и циклизацией **XIX** смесью $POCl_3$ и P_2O_5; иначе **III** синтезирован циклизацией N-бензоил-2-(*п*-толил)-этиламина (**XX**) (полученного р-цией N-(β-хлорэтил)-бензамида (**XXI**) с толуолом в присутствии $AlCl_3$ и бензоилированием образующегося 2-(*п*-толил)-этиламина в 7-метил-1-фенил-3-дигидроизохинолин, выход 91,5%, т. кип. 147—150°/6 *мм*, т. пл. 78—79°; ХГ, т. пл. 218—219° (из сп.-эф.); ПК, т. пл. 183,5—184° (из сп.), дегидрированный над скелетным Ni в **III**. Действием 30%-ного NH_3 при —5° на хлорангидрид β-*о*-толилпропионовой к-ты получен ее амид, выход 95%, т. пл. 110—111° (из воды), превращенный р-цией с NaBrO в β-*о*-толилэтиламин; ХГ, т. пл. 225—226°. 10 *г* ХГ **XVII**, 6 *г* HCOONa и 5 *мл* 85%-ной HCOOH нагревают 30 мин. при 135°, выливают в 0,4 *л* воды и отделяют **XVI**, выход 59%, т. пл. 88—89°. К 20,6 *г* N-бензоилэтаноламина в 30 *мл* горячего C_6H_6 приливают по каплям 6,15 *г* PCl_3 в 0,1 *л* C_6H_6, кипятят 30 мин. и выделяют **XXI**, т. пл. 104—105° (из бзл.). 17,25 *г* **XXI**, 0,1 *л* толуола и 23 *г* $AlCl_3$ нагревают 6 час. при 100°, разлагают конц. HCl со льдом, от органич. слоя отгоняют с паром толуол, остаток кипятят 6 час. с 0,1 *л* 30%-ной H_2SO_4, подщелачивают р-ром NaOH, продукт перегоняют с перегретым паром в разб. р-ре HCl, который выпаривают досуха, остаток растворяют в 20 *мл* воды, бензоилируют по Шоттену — Бауману и получают **XX**, выход 39,5%, т. пл. 88—89°. Смесь 0,01 моля **I**—**III** с 0,011 моля SeO_2 нагревают до начала р-ции, затем несколько минут при 210° и извлекают эфиром (указаны выход в %, т. пл. в °С и т. пл. семикарбазонов и 2,4-динитрофенилгидразонов в °С): **IV**, 72, 85—86, 259—260, 241—242; **V**, 75, 103—104, 253—254, 272—273; **VI**, 78, 84—85, 273—275, >300. 2 ммоля **V** или **VI**, 2 ммоля **VII** 2 *мл* спирта и 1 каплю пиперидина кипятят 2 часа и получают **VIII**, выход 72%, т. пл. 237—238° (из сп.), или **IX**, выход 71,5%, т. пл. 283—285° (разл.; из сп.). 5 ммолей CH_3NO_2 и 2,3 ммоля **V** или **VI** и 2 капли **X** оставляют на 2 часа при 20°, приливают 3 *мл* воды и получают **XI**, выход 55%, т. пл. 116—117° (из сп.), или **XII**, выход 68%, т. пл. 132° (из сп.). 2,3 ммоля **V**, 2 *мл* спирта, 3 капли ацетона и 0,2 *мл* 5 н. NaOH оставляют на 2 часа при 20° и выделяют **XIII**, выход 58%, т. пл. 127—129° (из абс. сп.), или **XIV**, выход 60%, т. пл. 183—184° (из абс. сп.).

Д. Витковский

71663. О синтезе 3-алкил-4-оксикарбостирилов. Ота, Мори (3-アルキル-4-オキシカルボスチリルの合成について. 太田達男. 森陽), 藥學雜誌. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 75, № 9, 1162—1164 (японск.; рез. англ.)

Взаимодействием *о*-$H_2NC_6H_4COOCH_3$ (**I**) с ангидридами соответствующих к-т и последующей циклизацией получены 3-этил-(**II**) и 3-метил-4-оксикарбостирил (**III**). Нагревают 30 мин. при ~ 100° 17 *г* **I** и 25 *г* $(C_3H_7CO)_2O$, выливают в воду и через ~ 12 час. получают *о*-$C_3H_7CONHC_6H_4COOCH_3$ (**IV**), выход 21 *г*, т. пл. 70,5°. Аналогично из **I** и $(C_2H_5CO)_2O$ получают *о*-$C_2H_5CONHC_6H_4COOCH_3$ (**V**), т. кип. 145—147°/3 *мм*. К 30 *г* **IV** в 150 *мл* толуола при 60—65° прибавляют частями 3,5 *г* Na, нагревают 3 часа при 109—110°, избыток Na разлагают спиртом, продукт вносят в воду, водн. слой подкисляют HCl (к-той) и получают аддукт (A) **II** и *о*-$C_3H_7CONHC_6H_4COOH$ (**VI**), выход 8,3 *г*, т. пл. 233° (из сп.). Подкисляют A HCl (к-той) и получают **VI**. Аналогично из 20,7 *г* **V** в толуоле и 2,5 *г* Na получают аддукт (A′) **III** и *о*-$C_2H_5CONHC_6H_4COOH$, т. пл. 210—211° (из сп.). При кипячении 1 *г* A′ с 30 *мл* конц. HCl (к-ты) (2 часа) получают **III**, т. пл. 264—265°; ацетат, т. пл. 244—245°. Нагревают 1 час 2 *г* A в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, по охлаждении выливают в воду и получают ацетат **II**, выход 0,9 *г*, т. пл. 246—248° (из сп.). Маточный р-р упаривают досуха, остаток экстрагируют р-ром $NaHCO_3$ и подкислением выделяют **VI**, т. пл. 122—123°. Ацетат **II** при обработке 5%-ным р-ром КОН и подкислении дает **II**, выход ~ 100%. Кипятят 2 часа 1 *г* A в 5 *мл* HJ (к-ты) и 10 *мл* конц. HCl, по охлаждении нейтрализуют содой и получают **II**, выход 0,2 *г*, т. пл. 262° (из сп.); ацетат, т. пл. 246—247°.

Р. Журин

71664. Строение продуктов бромирования акридонов и N-оксиакридонов. Клигль, Шайбле (Die Konstitution der Bromierungsprodukte von Acridonen und N-Hydroxyacridonen. Kliegl Alfred, Schaible Liselotte), Chem. Ber., 1957, **90**, № 1, 60—65 (нем.)

Показано, что вопреки литературным данным (Tanasescu I., Ramontianu E., Bull. Soc. chim. France, 1939, [5], **6**, 486) при бромировании акридона (I), 2-нитро-I (II), 3-нитро-I (III) и N-окси-III (IV) образуются соответственно, 2,7-дибром-I (V), 7-бром-II (VI), 7-бром-III (VII) и 7-бром-IV (VIII). Строение V доказано его превращением в 2,7-диамино-I (IX). Положение Br в VI и VII доказано их идентичностью с продуктами циклизации 4-бром-4′-нитро-(X) и 4′-бром-5-нитродифениламинкарбоновой-2 к-ты (XI). Строение VIII доказано его превращением в 7-бром-3-нитро-9-(*п*-диметиламинофенил)-акридин (XII), при взаимодействии с $C_6H_5N(CH_3)_2$ (XIII) и $POCl_3$. Смесь 5 *г* 5-бромантраниловой к-ты, 7 *г* *п*-$NO_2C_6H_4Br$, 0,1 *г* Cu и 30 *мл* *н*-$C_5H_{11}OH$ нагревают 4 часа при 140°, внося небольшими порциями 6 *г* K_2CO_3, отгоняют с паром и упаривают; получают К-соль X (выход 26%), из которой выделяют X. Аналогично из 2-хлор-4-нитробензойной к-ты и *п*-$BrC_6H_4NH_2$ получают XI, выход 17%, т. пл. 258° (из сп. или лед. CH_3COOH). Смесь 2 *г* X и 20 *г* $POCl_3$ кипятят 4 часа, выливают в ледяную воду и кипятят 2 часа; получают VI, выход 80%. Аналогично из XI получают VII, выход 75%, т. пл. >360° (из $C_6H_5NO_2$). К горячему р-ру 0,7 *г* II в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ медленно прибавляют р-р 0,5 *г* Br_2 в $C_6H_5NO_2$ и после длительного стояния петр. эфиром осаждают VI; аналогично из III получают VII, выход 56%. При конденсации VII и VI (полученных обоими способами) с XIII получают соответственно XII, хлоргидрат, т. пл. 298° (из бзл.), и 2-нитроаналог XII, т. пл. 284°. Смесь 0,9 *г* V (полученного при бромировании I), 7 *мл* 25%-ного NH_4OH и 0,1 *г* $CuSO_4$ нагревают в запаянной трубке 5 час. при 190—220°, отделяют кристаллы, растворяют в разб. HCl и прибавляют NH_4OH; получают IX, выход 66%. Конденсацией 0,1 *г* IV с XIII (1 *г*) в присутствии $POCl_3$ (0,5 *г*) получают XII (ср. Tanasescu, Macarovici, Bull. Soc. chim. France, 1937, [5], **4**, 241). Смесь 0,5 *г* V и 1,5 *мм* $POCl_3$ нагревают 2 часа на водяной бане и выливают в разб. ледяной водой NH_4OH; получают 9-хлор-V (XIV), т. пл. 218° (из бзл.). К 1 *г* XIV прибавляют 4 *г* $C_6H_5NH_2$, нагревают 1 час на водяной бане и обрабатывают разб. CH_3COOH; получают 9-анилино-V, (XV), выход 55%; при кристаллизации из абс. спирта, 90%-ного спирта и бензина (т. кип. 80—100°) получают три различных кристаллич. формы XV с одинаковой т. пл. 228°. При восстановлении V 2%-ной амальгамой Na в спирте получены 2,7-дибромакридин (т. пл. 252°, из лед. CH_3COOH) и в-во неустановленного строения с т. пл. 195—196° (из бзл.)

Ю. Волькенштейн

71665. Простые акридонхиноны. Брокман, Муксфельд, Хезе (Einfache Acridonchinone. Brockmann Hans, Muxfeldt Hans, Haese Gottfried), Chem. Ber., 1957, **90**, № 1, 44—49 (нем.)

Окислением 1,4-диоксиакридона (I) и его простейших производных при помощи HNO_3 в эфире, р-ра $FeCl_3$ в CH_3OH или хлоранила синтезированы акридонхинон-1,4 (II) и его соответствующие производные. Окисление 2-оксиакридона (III) и 4-окси-3-метилакридона (IV) нитрозодисульфонатом K (V) приводит соответственно к акридонхинону-1,2 (VI) и 3-метил-II (VII). Оксиакридоны получены деметилированием метоксиакридонов при нагревании их с конц. HBr. Показано, что акридонхиноны образуются также при непосредственном окислении метоксиакридонов. Приведены цветные р-ции акридонхинонов с конц. H_2SO_4, $NaHCO_3$, 2 н. NaOH, р-рами $TiCl_3$ и $(CH_3COO)_2Pb$ в CH_3OH и р-ром пиробороацетата в $(CH_3CO)_2O$. Смесь 5 *г* 3-йод-2-метокситолуола, 5 *г* К-соли антраниловой к-ты, 2 *г* K_2CO_3, 100 *мг* Cu-порошка, 100 *мг* Cu_2Cl_2 и 10 *мл* *изо*-C_5H_9OH нагревают 90 мин. при 150°, отгоняют с паром, остаток обрабатывают углем и подкисляют; получают 4,8 6′-метокси-5′-метилдифенил-аминкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 193° (из водн. CH_3OH). Р-р 4 *г* к-ты в 30-кратном кол-ве полифосфорной к-ты нагревают 2 часа при ~100°, разбавляют 6-кратным кол-вом воды и подщелачивают; получают 4-метокси-3-метилакридон (VIII), выход 3,3 *г*, т. пл. 249° (из CH_3OH). 5 *г* 1,4-диметоксиакридона кипятят 5 час. в 75 *мл* 50%-ной HBr, отделяют бромгидрат, смешивают его с горячей водой, нейтрализуют Na_2CO_3 и кипятят 10 мин.; получают 3,2 *г* I, т. разл. >300° (из водн. CH_3OH). Аналогично (без Na_2CO_3) из 3 *г* 1,4,6-триметоксиакридона получают 1,6 *г* 6-окси-I, т. разл. >200° (из CH_3OH). К охлажд. р-ру 5 *мл* дымящей HNO_3 в 100 *мл* эфира прибавляют 2,5 *г* I в 50 *мл* эфира и взбалтывают 15 мин.; получают II, который очищают растворением в 15 *мл* HNO_3, с последующим добавлением льда и воды до появления мути; выход 1,6 *г*, т. разл. >250°. Аналогично получают 6-окси II, выход 0,24 *г* (из 1 *г* 6-окси-I). Смесь 3 *г* VIII и 50 *мл* 48%-ной HBr кипятят 2 часа, отделяют бромгидрат IV, растворяют его в 500 *мл* CH_3OH и прибавляют 8 *г* V в 500 *мл* 0,1 *М* KH_2PO_4; получают 1,8 *г* VII. К смеси 70 *мл* 1/6 *М* KH_2PO_4 и 150 *мл* 2%-ного р-ра V прибавляют 0,8 *г* III в 100 *мл* CH_3OH и быстро фильтруют; из фильтрата получают 0,57 *г* VI. Р-р 1 *г* 1,2,4-триметоксиакридона в 30 *мл* 48%-ной HBr кипятят 2 часа, отделяют бромгидрат 2-окси I, растворяют его в 50 *мл* CH_3OH и прибавляют по каплям р-р 0,5 *г* $FeCl_3$ в 20 *мл* воды; получают 406 *мг* 2-окси-II (очищают сублимацией в высоком вакууме при 180°). Р-р 1 *г* 1,3,4,5-тетраметоксиакридона в 30 *мл* 48%-ной HBr кипятят 1 час в присутствии следов $SnCl_2$, отделяют бромгидрат 3,5-диокси-I, растворяют его в 100 *мл* CH_3OH и 10 *мл* воды, прибавляют 150 *мг* $FeCl_3$ в 15 *мл* воды, сильно разбавляют водой, подкисляют, экстрагируют $CHCl_3$, вытяжку хроматографируют на силикагеле ($CHCl_3$-ацетон; 5 : 1), элюат оранжевой зоны упаривают до 50 *мл* и прибавляют 50 *мл* петр. эфира; получают 30 *мг* 3,5-диокси-II, 0,5 *г* 1,2,4,8-тетраметоксиакридона кипятят 2 часа с 48%-ной HBr, бромгидрат 2,8-диокси-I растворяют в 20 *мл* CH_3OH и прибавляют 2%-ный р-р KH_2PO_4 до начала кристаллизации; к р-ру 2,8-диокси-I в этилацетате прибавляют 1 *г* хлоранила, взбалтывают 1 час, хроматографируют на силикагеле, вымывают остаток хлоранила этилацетатом, основной элюат (этилацетат-ацетон; 10 : 1) упаривают до 50 *мл* и разбавляют петр. эфиром; получают 36 *мг* 2,8-диокси-II. К суспензии 1 *г* 1,3,4-триметоксиакридона в 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) и 6 *мл* воды прибавляют по каплям 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,4), разбавляют 50 *мл* воды и фильтруют; через 12 час. отделяют 240 *мг* 3-метокси-II, который с *о*-фенилендиамином в смеси CH_3OH-$CHCl_3$ дает феназиновое производное, т. пл. >300° (из CH_3OH-хлф).

Ю. Волькенштейн

71666. О некоторых аминопроизводных 1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидина. Лаурна, Цамбони (Su alcuni ammino derivati della 1,2-difenil-3,5-dicheto-pirazolidina. Lauria Franco, Zamboni Valentino), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 1, 27—34 (итал.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 25707) исследованы различные пути введения R_2NCH_2-группы в ядро 1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидина (I). При р-ции $(CH_3)_2NCOCl$ (II) и $(C_2H_5)_2NCOCl$ с I в присутствии $AlCl_3$ получены Al-соли (III) и (IV), которые посредством $LiAlH_4$ восстановлены соответственно до 4-диметиламино (V) и 4-диэтиламино-1,2-дифенил-

ХИМ

3,5-дикетопиразолидина (**VI**). При взаимодействии **I** с N-метилформанилином (**VII**) выделен ди-(1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидин)-метиланилинметан (**VIII**). При р-ции 4-пропионил (**IX**) и 4-бутирил-1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидина (**X**) с $(CH_3)_2NH$ и $CH_2O(CH_3)_2$-NCH_2-группа вступала не в ядро, а в боковую цепь, что доказано сравнением ИК-спектров Na-солей продуктов конденсации, **I**, **IX**, **X** и бутазолидина. Исследование ИК-спектра 4-метиламинометил-1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидина (**XI**) (см. ссылку выше) показало, что **XI** имеет структуру четвертичной аммониевой соли. Для сравнения изучена р-ция Манниха **I** с $C_4H_9NH_2$, а также 1,3-дикетогидриндена (**XII**) с CH_3-

R_2NOC—…—$OAl^{1/3}$; $N—C_6H_5$; $O=$…$—N—C_6H_5$ III $R=CH_3$ IV $R=C_2H_5$ $\overset{+}{N}H_2—CH_2$—…—O^-; CH_3; $N—C_6H_5$; $O=$…$—N—C_6H_5$ XI

NH_2 и $C_4H_9NH_2$. В последнем случае образуются биспроизводные. 22,2 *г* **I** в 100 *мл* дихлорэтилена прибавляют к р-ру 24 *г* **VII** и 27 *г* $POCl_3$, кипятят 1 час, обрабатывают водн. р-ром CH_3COOK и получают **VIII**, т. пл. 185° (из бзл.). К 14,5 *г* **II** в 150 *мл* нитробензола при т-ре не выше 20° прибавляют 18 *г* $AlCl_3$ и затем 25,2 *г* **I**, нагревают 12 час. при 120°, разлагают разб. HCl, после отгонки с паром из остатка выделяют **III**, т. пл. 182—183° (из этилметилкетона и сп.). Аналогично образуется **IV**, т. пл. 188—189° (из CH_3OH). К 1,8 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* эфира добавляют 10 *г* **III** в 200 *мл* тетрагидрофурана, кипятят 10 мин., оставляют на 2 часа, при $\sim$ 20°, после разложения разб. H_2SO_4 выделяют **V**. Аналогично получают **VI**, т. пл. 197—198° (из 80%-ного сп.). 10 *г* **X** в 150 *мл* спирта кипятят 1 час с 150 *мл* 32%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ и 3 *мл* формалина, получают 8 *г* 4-(α-диметиламинометилбутирил)- 1,2-дифенил- 3,5-дикетопиразолидина, т. пл. 220—221° (из 80%-ного сп.); Na-соль, т. пл. 244° (из сп.-эф.). Аналогично образуется 4-(α-диметиламинометилпропионил)- 1,2-дифенил- 3,5-дикетопиразолидин, т. пл. 224—225° (из сп.). 10 *г* **I** в 250 *мл* спирта кипятят 40 мин. с 2,9 *г* $C_4H_9NH_2$ и 3,12 *мл* формалина, выделяют 8,5 *г* 4-бутиламинометил-1,2-дифенил-3,5-дикетопиразолидина, т. пл. 212° (из бутанола). 7 *г* **XII** в 150 *мл* спирта кипятят 1 час с 4,85 *г* 35%-ного водн. р-ра CH_3NH_2 и 4,2 *мл* формалина, получают 7,5 *г* ди-(1,3-дикетогидринден-2-метилен)-метиламина, т. пл. 248° (из бзл.). Аналогично образуется ди-(1,3-дикетогидринден-2-метилен)-бутиламин, т. пл. 207—208° (из сп.). С. Завьялов

71667. Синтезы дипиразолоновых производных с симметричной структурой. Ивакура, Нисио, Хирано, Ямаока, Намикава, Ямагути (對称型ジピラゾロン誘導體の合成研究. 岩倉義男，西尾文彥，平野正彌，山岡恒一，濤川洪介，山口稔)，工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 5, 568—571 (японск.)

При р-ции 1-(*п*-аминофенил)-3-метилпиразолона-5 (**I**), 1-(*п*-аминофенил)-3-фенилпиразолона-5 (**II**), 3-метилпиразолона-5 (**III**), 3-фенилпиразолона-5 (**IV**) или 1-фенил-3-оксипиразолона-5 (**V**) с алкилендиизоцианатами и *симм*-дифенилдиизоцианатами или **I** с $(CH_2)_4$-$(COCl)_2$ (**VI**) получаются дипиразолоновые производные, которые при сочетании с солями диазония дают красители. 4,38 *г* 1-(*п*-нитрофенил)-3-метилпиразолона-5 в 6 *мл* восстанавливают 4 *г* Fe-опилок и 0,8 *мл* 30%-ной HCl, 3 часа, выход **I** 72%; хлоргидрат, т. пл. 274°. Аналогично с добавлением CH_3COOH или спирта из 1-(*п*-нитрофенил)-3-фенилпиразолона-5 получают **II**, выход 56—63%; хлоргидрат, т. пл. 287°. Нагреванием 1 моля $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и 1 моля $C_6H_5NHNH_2$ с 2 молями C_2H_5ONa (12 час., 110—120°) получают **V**, т. пл. 192—193°, и $C_6H_5NHNHOCCH_2CON(NH_2)C_6H_5$, т. пл. 164°. Р-р 5,2 *г* хлоргидрата **I** в 15 *мл* пиридина нейтрализуют Na_2CO_3, фильтруют, к фильтрату при 0—50° добавляют 1,4 *г* тетраметилендиизоцианата, выход N,N′-ди-[*п*-(3-метил-5-кето-4,5-дигидропиразолил-1)-фенил]-1,4-тетраметиленкарбамида 86,9%, т. пл. 222° (разл.). Аналогично получают N,N′-ди-[*п*-(3-метил-5-кето-4,5-дигидропиразолил-1)-фенил]-1,8-октаметилендикарбамид, выход 82%, т. пл. 185°, и подобные дикарбамиды из **I** и 4,4′-диизоцианато-3,3′-диметоксидифенила (**VII**), т. пл. 245—247°; из **I** и 4,4′-диизоцианато-3,3′-диметилдифенила (**VIII**), т. пл. 283°. Из **II** также получают N,N′-ди-[*п*-(3-фенил-5-кето-4,5- дигидропиразолил-1)-фенил]- 1,4-тетраметилендикарбамид, т. пл. 185° и подобные дикарбамиды с **VII**, т. пл. 227—229°; 4,4′-диизоцианатодифенилметаном, т. пл. 176—177°, и 4,4′-диизоцианатодифенилом, т. пл. 350°, а также с **VIII**, т. пл. 335°. Из **III** тем же путем получают диамид 1,4-тетраметилендиамин-N,N′-ди-(3-метилпиразолон-5-карбоновой-1) к-ты, выход 88%, т. пл. 215°, **при ведении р-ции с добавкой** анизола т. пл. полученного диамида 224—225°; диамид 1,8-октаметилендиамин-N,N′-ди-(3-метилпиразолон-5-карбоновой-1) к-ты, выход 60%, т. пл. 211°. Также получают диамид из **III** и **VII**, выход 45%, т. пл. 225°. Из **IV** получают диамид 1,4-тетраметилендиамин-N,N′-ди-(3-фенилпиразолон-5-карбоновой-1) к-ты, выход 90%, т. пл. 224—225°, диамид 1,8-октаметилендиамин-N,N′-ди-(3-фенилпиразолон-5-карбоновой-1) к-ты, выход 85%, т. пл. 165—173°. В ацетоновом р-ре **V** дает 1-изопропилиденовое производное, т. пл. 204—205°, а в C_6H_6 с **VII** получен $(4\text{-R-3-}CH_3OC_6H_3)_2$, где R = CH_2CON-$(C_6H_5)N = COCONH$ (**IX**), **выход 98%, т. пл. 184—185°.** Аналогичное соединение получают из **V** с октаметилендиизоцианатом (2 часа кипения в C_6H_6), т. пл. 126—127°, выход 80%. Р-р 2,5 *г* хлоргидрата **I** в 10 *мл* пиридина нейтрализуют Na_2CO_3 и обрабатывают 1 *г* **VI**, получают адипамид N,N′-ди-[*п*-(3-метил-5-кето-4,5-дигидро-1-пиразолил)-фенила], т. пл. 207°. Н. Швецов

71668. Факторы роста растений. XI. О некоторых 2-арилоксиметилимидазолинах. Жюлиа (Facteurs de croissance des plantes. XI. Sur quelques aryloxyméthyl-2 imidazolines. Julia Marc), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1365—1367 (франц.)

Взаимодействием ArOH с $ClCH_2CN$ (**I**) синтезированы $ArOCH_2CN$ (**II**), которые нагреванием с монотозилатом $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (**III**) превращены в $ArOCH_2C = NCH_2$-CH_2NH (**IV**). Р-р ArOH и **I** в безводн. $CH_3COC_2H_5$ кипятят 1 час в присутствии небольшого кол-ва KJ и безводн. K_2CO_3; получают **II** (указаны Ar, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): 2-ClC_6H_4, 66, 82/0,1, —; 3-ClC_6H_4, 75, 89/02, —; 4-ClC_6H_4, 75, —, 49 (из петр. эф.); 2,4-$Cl_2C_6H_3$ (**IIа**), 90, —, 50 (из петр. эф.); 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$ (**IIб**), 67, —, 93—94 (из смеси бзл.-петр. эф.); 2,4,6-$Cl_3C_6H_2$, 83, —, 98—100 (из петр. эф. или смеси бзл.-петр. эф.); 2,3,4,5,6-Cl_5C_6 (**IIв**), 45—60, —, 155 (из смеси бзл.-петр. эф.); α-нафтил, 66, —, 74 (из смеси бзл.-петр. эф.); β-нафтил (**IIг**), 89, —, 76 (из смеси бзл.-петр. эф.); 4-Cl_2-2-$CH_3C_6H_3$ (**IIд**), 68, 97/0,1, —; 4-Cl_3-3,5-$(CH_3)_2C_6H_2$, 70, —, 88 (из смеси бзл.- петр. эф.). Смеси **II** и **III** нагревают 0,5—2 часа при 110—200°, выливают в воду, подщелачивают, извлекают $CHCl_3$, вытяжку извлекают 4 н. HCl и подщелачивают кислый р-р; получают **IV** (указаны Ar, т-ра р-ции в °C, продолжительность р-ции в часах, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. хлоргидрата в °C): 2-ClC_6H_4, 160, 1, 30, 73 (из петр. эф.), 198; 3-ClC_6H_4, 160, 2, 44, 61 (из петр. эф.), 188; 4-ClC_6H_4, 110, 1, 38, 114 (из водн. сп.), 179; 2,4-$Cl_2C_6H_3$ (**IVа**), 145, 1, 5, 75, 112 (из петр. эф.), 208; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 110, 1, 40, 157 (здесь и далее из циклогексана), 251; 2,4,6-$Cl_3C_6H_2$ (**IVб**), 110, 1, 26, 119,

XUM

212; 2,3,4,5,6-Cl_5C, 110, 0,5, 30, 139—140, 244; α-нафтил (**IVв**), 110, 2, 62, 123, 238; β-нафтил, 110, 0,75, 35, 117, 193; 4-Cl-2-$CH_3C_6H_3$, 110, 2, 23, 123, 216. При испытании влияния **II** и **IV** на рост растений найдено, что в опытах с горохом **IIа**, **IIб**, **IIд**, **IVа** и **IVб** обнаруживают некоторую активность. В опытах с корнями кукурузы активными оказались **IVб** и **IVв**; **II** (за исключением **IIв** и **IIг**) являются очень токсичными. Все **IV** обладают антигистаминным действием, но значительно более слабым, чем небантерган или фенерган. При испытании антибактериального действия на микроорганизмы (*Bacillus subtilis, Xanthomonas phaseolis, Xanthomonas campestris, Streptomyces griseus, Ustilago zeae* и *Colletotrichum lindemuthianum*) **IV** найдены неактивными. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 66065. А. Травин

71669. Синтез α-ацилзамещенных цианиновых красителей. Таки (α-アシルシアニンの合成. 瀧幸) ›科學研究所報告› Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1956, **32**, № 3, 81—88 (японск.)

При нагревании (100°, 5—10 мин.) йодметилата 2-ацилметилбензтиазолов и 2-формилметилен-3-метилбензотиазолина с $(CH_3CO)_2O$ получены йодиды α-ацилтриметинтиоцианинов общей ф-лы *o*-$SC_6H_4N^+ (R_3J^-) = CC(COR')=CHCH=CN(R'')C_6H_4S$-*o* (**I**), в которых CO-группа легко гидролизуется HCl (к-той), причем $\lambda_{макс}$ в спектре продукта гидролиза сдвигается в коротковолновую область. Синтезированы следующие **I** (перечислены R, R′, R″, т. пл. в °С, $\lambda_{макс}$ в *мμ*): CH_3, H, CH_3, 246—247, 507; CH_3, CH_3,CH_3, 216—217, 507; C_2H_5, H, C_2H_5, 249—251, 505; CH_3, C_6H_5, CH_3, 197—200, 510; C_2H_5, C_6H_5, C_2H_5, 141—152, 510; C_2H_5, C_6H_5, CH_3, 250—252, 445; CH_3, CH_3, CH_3, 233—234, 420 и 535; C_2H_5, CH_3, C_2H_5, 208—210, 460; метилхинолин йодид, 205—207, 480; 2-[1-ацетил-3-(*n*-диметиламинобензилиден) пропенил]-3-этилбензотиазол йодид, 187—189, 490; 2-[--ацетил-3-(*n*-диметиламинобензилиден) пропенил]-1-метилхинолин йодид, 234—235, 505. Синтезированы красители *o*-$SC_6H_4N^+(RX^-)CCH=CHC(COR')=CN(CH_3)C_6H_4S$-*o* (**II**) и *o*-$SC_6H_4N^+(RJ^-)C(COR')=CH(CH=CH)nC_6H_4N(CH_3)_2$- *n* (**III**). Приведены R, X, R′ в **II**, т. пл. в °С, $\lambda_{макс}$ в *мμ* **II**: C_2H_5, J, C_6H_5, 214, 540; CH_3, ClO_4, CH_3, 225—228, 540. Приведены R, R′, *n* в **III**, т. пл. в °С, $\lambda_{макс}$ в *мμ* **III**: C_2H_5, CH_3, 0, 249—251, 430; CH_3, CH_3, 0, 205—207, 480; C_2H_5, CH_3, 1, 187—189, 490; CH_3, CH_3, 1, 505. Получены трехъядерные тиоцианиновые красители: *бис*-[2-(3-метилбензотиазол)] [α,β′-диметин-α′-ацетил-2′- (3′-метилбензотиазол)]-триметинтиоцианиндийодид, 202—205, 550—560; *бис*-[2-(3-этилбензотиазол)] [α,β′-диметин-α′-ацетил - 2′-(3′-этилбензотиазол)] - аналог, 204—205, 550—560. Р. Глушков

71670. N-оксиды хиноксалинового ряда. Сообщение I. N-оксиды хиноксалилкарбоновой-2 кислоты. Елина А. С., Магидсон О. Ю., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 1, 161—168

Синтезированы N-оксиды хиноксалилкарбоновой-2 к-ты (**I** к-та): 1,4-ди-N-оксид (**II**), 1-N-оксид (**III**) и 4-N-оксид (**IV**). **IV** получен окислением **I** H_2O_2 в лед. CH_3COOH. Строение **IV** подтверждено восстановлением $Na_2S_2O_4$ в **I** и превращением этилового эфира **I** (**V**) с $POCl_3$ в этиловый эфир 3-хлорхиноксалилкарбоновой-2 к-ты (**VI**). **II** получен окислением 1,4-ди-N-оксида 2-метилхиноксалина (**VII**) SeO_2 до 1,4-ди-N-оксида хиноксалил-2-альдегида (**VIII**) с последующей обработкой H_2O_2 в лед. CH_3COOH. **III** получен восстановлением **II** $Na_2S_2O_4$. **I**, т. пл. 210—211°, получен окислением $KMnO_4$ в ацетоне 2-(*м*-нитростирил)-хиноксалина с выходом 56,4% или хиноксалил-2-альдегида (**IX**) с выходом 72,7%; этиловый эфир **I** (**X**), т. пл. 83—84°. 20 *г* 2-метилхиноксалина окисляли 1,5-часовым кипячением с 18 *г* SeO_2 в 240 *мл* толуола, **IX** отогнали с паром, извлекли эфиром, выход **IX** 56,6%, т. пл. 110° (петр. эф.); тиосемикарбазон **IX**, т. пл. 238—239° (разл.; сп.-вода). 4,75 *г* **X** прибавили к нагретой в течение 3 час. при 40—45° смеси 25 *мл* лед. CH_3COOH, 19,2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 23 *мл* 30%-ной H_2O_2, через 16 час. (50°) нейтрализовали, отфильтровали N-оксид **X** (**XI**), выход 80,1%, т. пл. 156—157° (из CH_3OH). Аналогично из 1 *г* **I**, 15 *мл* лед. CH_3COOH, 4,7 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5,6 *мл* 30%-ной H_2O_2 без нейтр-ции получен **IV**, выход 0,8 *г*, т. пл. 180—182°. Омыление 2 *г* **XI** на холоду 20 *мл* 7,5%-ной NaOH (20 мин.) привело к 1,76 *г* **IV**. Из 0,3 *г* **XI** и 3 *мл* спирт. р-ра NH_3 (на холоду, 12 час.) получен амид **IV**; т. пл. 230—230,5° (из сп.); из 1 *г* **XI** и 0,34 *мл* 85%-ного NH_2NH_2 (на холоду, 12 час.) получен гидразид **IV** (0,9 *г*), т. пл. 216—217° (из сп.), из 2 *г* **XI**, 1,64 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 1,97 *г* KOH в CH_3OH (на холоду, 20 час.) — 1,7 *г* 4-N-оксид хиноксалил-2-гидроксамовой к-ты, т. пл. 185—186° (из воды). 0,3 *г* **IV** восстановили $Na_2S_2O_4$ до **I**, т. пл. 210—211°, выход 83,9%. 1 *г* **XI** и 10 *мл* $POCl_3$ кипятили 1,5 часа, после подщелачивания эфиром извлекли **VI**, т. пл. 41,5—42° (из 70%-ного CH_3OH). Омылением 0,25 *г* **VI** получена 3-хлорхиноксалилкарбоновая к-та (**XII**), выход 0,15 *г*, т. пл. 146—147°. Из 0,1 *г* **VI** пропусканием NH_3 в спирт. р-ре при 0° получили амид **XII**, т. пл. 214—215°. 3 *г* **VII** окисляли 3,5 *г* SeO_2 в кипящем C_6H_6 (2 часа), выход **VIII** 2,02 *г*, т. пл. 189—190° (разл.; из бзл.). Окислением 1 *г* **VIII** 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 в 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 16 *мл* лед. CH_3COOH (50°, 1 час) получили **II**, выход 68,2%, т. пл. 208—209° (из CH_3COOH). Восстановлением 0,2 *г* **II** $Na_2S_2O_4$ в 5%-ном р-ре NaOH (20—25°, 10 мин.) получили 0,12 *г* **III**, т. пл. 180—181°, а восстановлением 0,1 *г* **III** — 0,07 *г* **I**, т. пл. 208—209°. Л. Яхонтов

71671. О солях нитрилия. Сообщение II. Новый синтез хиназолина. Мервейн, Лаш, Мерш, Нентвиг (Über Nitriliumsalze, II. Miiteilung. Eine neue Chinazolinsynthese. Meerwein Hans, Laasch Peter, Mersch Rudolf, Nentwig Joachim), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 224—238 (нем.)

Тетрахлоралюминат N-(*виц-м*-ксилил)-бензнитрилия $[2,6\text{-}(CH_3)_2C_6H_3N{=}C^+C_6H_5]\ AlCl_4^-$ (**I**) реагирует с C_6H_5CN, образуя новую соль нитрилия $[2,6\text{-}(CH_3)_2C_6H_3\text{-}N{=}C(C_6H_5)N{=}C^+C_6H_5]\ AlCl_4^-$ (**II**), однако если одно из положений 2 или 6 бензольного кольца незамещено, то происходит дальнейшая циклизация (типа синтеза Гоеш — Губена) с образованием соли хиназолиния $C_6H_4N{=}C(R)N^+H{=}CR'$ (**III**). Для получения хиназолинов $R''C_6H_3N{=}C(R)N{=}CR'$ (**IV**) выделение промежуточных в-в не является обязательным; N-арилацилимидхлорид (**V**), имеющий незамещ. орто-положение в арильной группе, нагревают с соединениями, содержащими CN-группу в присутствии 1 *экв* электрофильного хлорида металла в $C_6H_5NO_2$, *o*-дихлорбензоле или тетрахлорэтане и действием щелочи выделяют с хорошим выходом **IV**. Синтез еще более упрощается, если не употреблять готового **V**. Легкость образования **IV** увеличивается с повышением основности нитрила с склонностью **V** к образованию иона карбония. Особенно легко р-ция протекает с алкилроданидами и диалкил-(диарил)-цианамидами. Получены следующие **IV** (перечисляются R, R′, заместитель в бензольном кольце (R″), выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, CH_3, H (**IVа**), 62,5, 90 (из сп.); C_6H_5, C_2H_5, H, 88, 45 (пикрат, т. пл. 139°); C_6H_5, C_6H_5, H (**IVб**), 96, 119—120° (гексахлорстаннат (ГС), т. пл. 201—203°); C_6H_5, *o*-ClC_6H_4, H, 90,5, 163; C_6H_5, $CH(C_6H_5)_2$, H, 94, 132 (из бзл.); C_6H_5, CCl_3, H (**IVв**), 32,5, 109; C_6H_5, Br, H, 86,3, 129 (из этил-

ацетата), ГС, т. пл. 214—216°; C_6H_5, COOH, H, (**IVг**), 52, 151 (разл. из сп.); C_6H_5, $N(C_6H_5)_2$, H, 95,5, 156 (из сп.) ГС, т. пл. 276—279°; C_6H_5, SCH_3, H, 98,94 (из сп.), ГС, т. пл. 278—281; C_6H_5, C_6H_5, 8-CH_3, 97,5, 124,5; C_6H_5, C_6H_5, 6,8-Cl_2, 94, 200—201; C_6H_5, C_6H_5, 7,8-бензо, 90,5, 160; C_6H_5, C_6H_5, 5,6-бензо, 87,5, 153 (из сп.); C_6H_5, C_6H_5-CH_2, 8-CH_3, 73,5, 183—184; C_6H_5, $C_6H_5CH_2$, 6-Cl, 83,3, 195; C_6H_5, $(C_6H_5)_2CH$, 6,8-Cl_2, 75,5, 310; CCl_3, CH_3, H, 58—71, 144 (из сп.); $CCl_3 \cdot C_6H_5$, H (**IVд**), 78,8, 129; CCl_3, *o*-Cl-C_6H_4, H, 62,5, 133; CCl_3, SCH_3, H, 90, 138 (из сп.); CCl_3, CCl_3, H, 18,5, 133; $CHCl_2$, C_6H_5, H (**IVe**), 74,4, 185; $CHCl_2$, *o*-ClC_6H_4, H, 51,5, 134. Строение **IVв**, **IVд**, **IVe** доказано восстановлением Zn + HCl в ранее описанные метилфенилхиназолины. Вследствие недоступности **V** типа $CH_3CCl{=}NAr$ и $RCH_2CCl{=}NAr$ (Braun и др., 1927, **60**, 92) в этом случае они заменяются соответствующими N-арилацилиминоэфирами $RC(OR'){=}NAr$ (**VI**), при этом **VI** прибавляют к готовой смеси хлорида металла и нитрила к-ты (образование $R''CN \cdot AlCl_3$), а не наоборот. Вариант описанного метода синтеза **IV** состоит в нагревании фторбората (ФБ) арилдиазония $R''C_6H_4$-N_2BF_4 (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 63417), содержащего хотя бы одно незамещ. орто-(к диазогруппе) положение с нитрилами к-т, при этом получаются **IV**, в которых R = R' (перечисляются R = R', R'', выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, H, 58, 119—120; C_6H_5, 6-CH_3 (**IVж**), 69,5, 177; C_6H_5, 5,6- или 6,7-$(CH_3)_2$, 22, 173—174; C_6H_5, 5,7-$(CH_3)_2$, 57,5, 154—155; C_6H_5, 6-Cl, 78, 184—185; C_6H_5-CH_2, 5,8-$(CH_3)_2$, 42, 98—99; CH_3S, H (**IVз**), 47,2, 67—68 (из амилового эф.), ФБ, т. пл. 205°, пикрат, т. пл. 171°; CH_3S, 6-CH_3 (**IVи**), 49, 104—105. Аналогичным образом реагируют диазониевые соли следующих анионов (указан ряд устойчивости солей): $BiCl_5^{2-} > SnCl_6^{2-} = HgBr_3^- = BF_4^- > ZnCl_4^{2-} > FeCl_4^-$. Тетрахлорферраты разлагаются при 45°, разложение пентахлорвисмутатов начинается между 80—90°. Обычно выделяются **III**, которые нагреванием с винной к-той или NaOH переводят в **IV**. Далее перечисляются состав диазониевой соли и выход из нее **IVб**, **IVж**, **IVз** и **IVи** в %: ArN_2BF_4, —, —, 47,2, 49; $(ArN_2)_2SnCl_6$, 56,5, 53,8, 54,5, 55,2; $(ArN_2)_2$-$BiCl_5$, —, 44,6, —, 48,1; $(ArN_2)_2ZnCl_4$, 32, 35, —, 29,1; ArN_2FeCl_4, —, 32,5, 43,5, 36,1; ArN_2HgBr_3, 43,4, —, 52,1, —. Более сложно протекает конденсация ФБ диазония с CH_3CN, так как образующийся 2,4-диметил (или 2-метил-4-фенил)-хиназолин конденсируется с промежуточным ФБ N-арилацетонитрилия в *бис*-ФБ по ур-нию: $C_6H_4N{=}C(CH_3)N^+H{=}CCH_3 + CH_3C^+{=}NAr \rightarrow C_6H_4N{=}C(CH_3)N^+H{=}CCH_2C(CH_3){=}N^+HAr$. Из последнего в-ва действием щелочи получают соответствующий анил. Атом Br в 2-фенил-4-бромхиназолина (**VII**) и SCH_3-группы в **IVз** легко заменяются на NH_2, OH и другие радикалы. CCl_3-группа в **IVв** и —CN в 2-фенил-4-цианхиназолине могут быть омылены в **IVг**, однако при кипячении со щелочами они отщепляются в виде $CHCl_3$ и HCl соответственно. Смесь N-фенилацетилиминоэтилового эфира и $AlCl_3$ (по 0,025 моля) в 30 *мл* C_6H_5CN нагревают 20 мин. при 170—180° и выделяют 2-метил-4-фенилхиназолин, выход 72%, т. кип. 191/11 *мм*, т. пл. 47°. C_6H_5CN, **I** (по 0,02 моля) в 15 *мл* *o*-$Cl_2C_6H_4$ (150°, 10 мин.) дают **II**, выход 62,5%, т. пл. >400°. N-(*виц-м*-ксилил)-бензимидхлорид и $C_6H_5CN \cdot ZnCl_2$ в $C_6H_5NO_2$ при 150° дают соответствующий трихлорцинкат, выход 67,5%; обе соли разлагаются водой. Из **VII** и **IVз** получены следующие **IV** (R'' = H) (перечисляются исходное в-во, реактив, условия р-ции, R, R', выход в %, т. пл. в °С): **VII**, насыщ. спирт. NH_3, 1 час при 150°, C_6H_5, NH_2, 100, 142—143; **VII**, 2 моля CuCN в $C_6H_5NO_2$, кипячение 8 час., C_6H_5, CN, 87, 166—167; **IVз**, 10%-ный спирт. KOH, кипячение 2 часа, SCH_3, OH, 92, 219; **IVз**, 14%-ный р-р CH_3ONa, кипячение 3 часа, SCH_3, OCH_3, 85, 56; **IVв**, насыщ. спирт. NH_3, 3 часа при 150°, SCH_3, NH_2, 81, 233—234; **IVз**, то же, но 2 часа при 230°, NH_2, NH_2, 81, 249—250; **IVз**, 5%-ный р-р $C_6H_5NH_2$ в спирте, кипячение 2 часа, SCH_3, NHC_6H_5, 85, 179. Из 22 *г* ФБ *п*-ксилилдиазония и 20 *мл* CH_3CN (60—70°) выделяют *бис*-ФБ, выход 51,5%, т. пл. >200°. При нагревании со щелочью получают анил $(CH_3)_2C_6H_2N{=}C(CH_3)N{=}C$-$CH_2C(CH_3){=}NC_6H_3(CH_3)_2$-2,5, т. пл. 126—127° (из сп.), дихлоргидрат (в анизоле), т. пл. 148—150°; монопикрат. т. пл. 180°; йодметилат, т. пл. 215°. Анил при нагревании с к-тами расщепляется на *п*-ксилидин и 2,5,8-триметил-4-ацетонилхиназолин, т. пл. 135° (из сп.); пикрат, т. пл. 205°, выделено также небольшое кол-во 2,4,5,8-тетраметилхиназолина в виде пикрата, т. пл. 207—208° (разл., из воды). Аналогично построенные анилы получены нагреванием CH_3CN с ФБ *симм-м*-(или *асимм-о*)-ксилилдиазония или с ФБ псевдокумилдиазония, выходы соответственно 64, 53 и 63%. Из бензанилидимидхлорида (**VIII**) и $AlCl_3$ в CH_3CN выделяют анил-2-фенил-4-фенацилхиназолина, выход 88%, т. пл. 214—215° (из сп.), который получают также из **IVа**, **VIII** и $AlCl_3$ (по 1 молю) в $C_6H_5NO_2$, выход 92,5%; устойчив к щелочам и к-там. 11,5 *г* **VIII** в 30 *мл* C_6H_5-NO_2 с 4,4 *г* $NCCH_2COOC_2H_5$ и 13 *г* $SnCl_4$ (5 мин. при 120°) дают анил 2-фенил-4-(α-карбоксифенацил)-хиназолина, выход 45,5%, т. пл. 335°. Б. Дубинин

71672. Конденсации пиридоинов с мочевиной. Блум (Kondensationen von Pyridoinen mit Harnstoff. Blum Dieter), Chem. Ber., 1957, **90**, № 3, 391—392 (нем.)

В противоположность бензоину, образующему при конденсации с мочевиной (**I**) лишь 4,5-дифенилимидазолон-2, α-пиридоин (**II**) и 6,6'-диметил-**II** (**IIа**) образуют кроме соответствующих 4,5-ди-(пиридил-2) (**III**) и 4,5-ди-(6-метилпиридил-2)-имидазолона-2 (**IIIа**) также 4,5-ди-(пиридил-2) (**IV**) и 4,5-ди-(6-метилпиридил-2)-оксазолон-2' (**IVа**). Кипятят (6 час.) 25 *г* **II** и 13 *г* **I** в 100 *мл* лед. CH_3COOH, выпадает 4,7 *г* **IV**, т. пл. 215° (из сп.). Из маточного р-ра отгоняют в вакууме CH_3-$COOH$; при охлаждении выпадает CH_3COONH_4, затвердевший остаток промывают малым кол-вом спирта, остается 2 *г* **III**, т. пл. 241,5° (из сп.), который при нагревании с разб. HCl образует хлоргидрат, обугливается при 280—300°. Смешивают 25 *г* **IIа** с 13 *г* **I** в 100 *мл* лед. CH_3COOH; через 12 час. прибавляют 2 н. Na_2CO_3 пока вслед осаждающемуся в-ву (т. пл. 166° (из сп.)), начнет выпадать смола. Осажденную смолу растирают с р-ром Na_2CO_3 до затвердения; кипятят с C_6H_6 (4 × 80 *мл*), остаток растворяют в 60 *мл* горячего спирта, при охлаждении выпадает **IIIа**, т. пл. 235° (из сп.). Из первого (80 *мл*) C_6H_6-экстракта выпадает **IVа**, т. пл. 158° (из бзл.). П. Соков

71673. Новый синтез фталазина. Стивенсон (A new synthesis of phtalazine. Stephenson E. F. M., Miss), Chemistry and Industry, 1957, № 6, 174—175 (англ.)

Описан новый синтез фталазина (**I**) каталитич. дегалоидированием 1-хлорфталазина (**II**). 3,3 *г* **II**, 1,5 *г* 5%-ного Pd/C, 5 *мл* 5 н. NaOH и 65 *мл* спирта встряхивают с водородом, выделяют **I**, выход 58%, т. пл. 90—92°; хлоргидрат **I**, т. пл. 235—236° (разл.; из сп.). Ю. Розанова

71674. Симметричные диалкилсульфаты N,N,N',N'-тетраалкилпиперазиния. Харт, Мак-Грил (Symmetrical N,N,N'N'-tetraalkylpiperazinium di-alkylsulfates. Hart William F., McGreal Martin E.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 81—82 (англ.)

В развитие работы авторов (J. Organ. Chem., 1949, **14**, 579) синтезированы в-ва общей ф-лы $CH_2CH_2N^+$-$(RR')CH_2CH_2N^+RR' \cdot 2R'SO_4^-$ (**I**). 0,05 моля безводн.

XUM

пиперазина, 0,12 моля алкилбромида в 30—40 *мл* абс. спирта кипятят 18—24 часа, охлаждают, осадок растворяют в спирте, р-р подщелачивают разб. NaOH и отфильтровывают N,N'-диалкилпиперазин (II), который кристаллизуют из этилацетата, выход 55—85%. **II** (алкил = *н*-октадецил), т. пл. 97—98°. 0,02 моля **II** растворяют в кипящем этилацетате, прибавляют 0,042 моля диалкилсульфата, кипятят 3 часа и по охлаждении отделяют **I**, выходы 35—45%. Перечисляются R, R', т. пл. **I** в °С (разл.; из этилацетата): $C_{10}H_{21}$, CH_3, 179—180 (без разл.); $C_{10}H_{21}$, C_2H_5, 165—166 (без разл.); $C_{12}H_{25}$, CH_3, 275; $C_{12}H_{25}$, C_2H_5, 250; $C_{14}H_{29}$, CH_3, 265; $C_{14}H_{29}$, C_2H_5, 236; $C_{16}H_{33}$, CH_3, 260; $C_{16}H_{33}$, C_2H_5, 250; $C_{18}H_{37}$, CH_3 (в среде *изо*-$C_4H_9COOC_2H_5$ (**III**), 258; $C_{18}H_{37}$, C_2H_5, (в **III**), 242. Б. Дубинин

71675. Нуклеофильные замещения в дифункциональных пиразинах. Кармас, Шпёрри (Nucleophilic displacements on difunctional pyrazines. Karmas George, Spoerri Paul E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 680—684 (англ.)

Изучены р-ции дигалоидо- и алкоксигалоидопроизводных пиразина (**I**) с CH_3ONa (**II**) и CuCN. Обнаружено, что наличие CH_3O-группы в орто-положении к галоиду снижает его способность взаимодействовать с **II**, но в меньшей степени, чем в случае пара-положения (см. РЖХим, 1957, 19219). Превращение дибром-**I** (*о*- и *п*-) в динитрилы **I** не удается из-за способности последних к полимеризации в присутствии CuCN, тогда как 2-бром-3-метоксипроизводное 5,6-дифенил-**I** (**III**) реагирует с CuCN в γ-пиколине (**IV**) с образованием 2-циан-3-окси-**III** (**V**), который при гидролизе легко превращается в 2-окси-**III** (**VI**); в этом случае CH_3O омыляется HCl (к-той), применяемой для расщепления Cu-комплекса. Превращение простых эфиров **I** в оксипроизводные **I** происходит также при нагревании эфиров с **II** и сопровождается выделением CH_3OR; таким расщеплением *о*- и *п*-диэфиров **I** (Д) могут быть получены окси-алкокси-**I** или диокси-**I**, в зависимости от т-ры р-ции и от избытка **II**, так как вторая CH_3O-группа, так же как и второй галоид, менее активны в р-циях с нуклеофильными агентами. Впервые полученные расщеплением Д *п*-диоксипроизводные-**I** устойчивы в щел. среде и легко разрушаются к-тами. Из р-ции 2,5-диметокси-6-фенил-**I** (**VII**) и 2-бутокси-5-метокси-6-фенил-**I** (**VIII**) с **II** при т-ре < 150° был выделен в обоих случаях 2-окси-5-метокси-6-фенил-**I** (**IX**). *п*-Бромалкоксипроизводные **I** превращаются в Д в результате их нагревания с **II** при 120—130°, а при 150—170° они образуют окси- и бромпроизводные **I**, по-видимому, за счет действия **II** и Br^- на промежуточный Д. Смесь 16,6 *г* 2-бром-**I** (**X**), 5,7 *мл* Br_2, 0,1 *мл* PBr_3 и 5 *мг* $FeBr_3$ нагревают (95°, 3 часа), обрабатывают льдом и извлекают эфиром 13,2 *г* 3-бром-**X** (**XI**), т. кип. 110°/14 *мм*, т. пл. 56—58° (из CH_3OH при —10° и —30°). Кипятят 5 *г* 5,6-диметил-**XI** в 40 *мл* CH_3OH с 60 *мл* р-ра **II** в CH_3OH (из 0,44 *г* Na) 6 час., обрабатывают водой, извлекают пентаном 2-бромпроизводные 3-метокси-5,6-диметил-**I** (**XII**), выход 83%, т. пл. 74—75° (из C_5H_{12}), т. кип. 125—127°/ /14 *мм*. Р-р 3,2 *г* 2,3-дибром-**III** в 150 *мл* абс. C_6H_6 кипятят 30 час. с 300 *мл* р-ра **II** (из 0,2 *г* Na), выделяют 2-бром-3-метокси-**III**, выход 86%, т. пл. 182—183° (из ацетона (**XIII**)). Нагревание 0,128 моля 2,5-дигалоидо-3,6-дифенил-**I** с 160 *мл* р-ра 0,1 моля **II** или C_2H_5ONa 6 час. и кристаллизация из спирта, приводит к $N{=}CRC(C_6H_5){=}NC(OR'){=}CC_6H_5$ (перечислены R, R', выход, т. пл.): Br, CH_3, 90%, 137—138°; Br, C_2H_5, 79%, 100—101°; Cl, C_2H_5, 80%, 102—103°. Кипятят 7,5 *г* **XI** с 200 *мл* р-ра **II** (из 4,6 *г* Na) 10 час., извлекают эфиром после сгущения и обработки водой 2,3-диметокси-**I**, выход 48%, т. кип. 108—110°/50 *мм*, $n^{18}D$ 1,5133. Аналогично получают 2-метокси-**XII** из 5 *г* 2,3-дихлор-5,6-диметил-**I** и **II**, выход 80%, т. кип. 105—110°/15 *мм*, т. пл. 62—63° (из C_6H_{14}). Из 3 *г* 2,3-дихлор-**III** и 200 *мл* р-ра **II** (из 2,3 *г* Na) получают 2,3-диметокси-**III**, выход 76%, т. пл. 140—141° (из сп.). Нагревают 2,4 *г* 2,5-дихлор-3,6-диметил-**I** (**XIV**) и 30 *мл* 20%-ного р-ра **II** в CH_3OH (120°, 18 час.), обрабатывают водой, извлекают пентаном 2,5-диметокси-3,6-диметил-**I** (**XV**), выход 57%, т. кип. 103—104°/14 *мм*, т. пл. 63—65°. Из 3 *г* 2-хлор-5-метокси-3,6-дифенил-**I** аналогично (135°, 20 час.) получают после извлечения $CHCl_3$ 3-фенил-**VII** (**XVI**), выход 75%, т. пл. 146—147° (из C_4H_9OH). Кипячением 22 часа 8 *г* 2-хлор-5-метокси-6-фенил-**I** в 180 *мл* р-ра C_4H_9ONa (из 3 *г* Na) и обработкой продукта р-ции 200 *мл* воды + 200 *мл* C_6H_6 получают **VIII**, выход 95%, т. кип. 137—140°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5608. Нагревают 0,025 моля 2-метокси-**XII** с р-ром 0,029 моля **II** в 50 *мл* CH_3OH (трубка, 150—155°, 40 час.), выделяют подкислением водн. р-ра 2-окси-**XII**, выход 71%, т. пл. 234—235° (из **XIII**). Аналогично из 2,3-диметокси-**III** получают 2-окси-3-метокси-**III**, выход 71%, т. пл. 266—268°. Аналогично из 3,3 *г* **XV** и 20 *мл* 20%-ного р-ра **II** в CH_3OH (трубка, 24 часа, 150°) получают осаждением CO_2 и извлечением $CHCl_3$ 2-окси-5-метокси-3,6-диметил-**I**, выход 63%, т. пл. 180—181° (из **XIII**), а из 2,4 *г* **XVI** и 27 *мл* р-ра **II** — 2-окси-5-метокси-3,6-дифенил-**I**, выход 74%, т. пл. 194—196°. Из 1,8 *г* **XV** с 25 *мл* р-ра **II** (175°, 40 час.) образуется 2,5-диокси-3,6-диметил-**I**, выход 67%, не плавится до 320° (из CH_3OH); при нагревании с $POCl_3$ (12 час., 170°) дает **XIV**. Аналогично из 1 *г* **XVI** и 20 *мл* 20%-ного р-ра **II** в CH_3OH (60 час., 180°) был получен 2,5-диокси-3,6-дифенил-**I** (**XVII**), выход 94%, т. пл. 295—300° (разл., из **XIII**); при нагревании с $POCl_3$ превращается в 2,5-дихлор-3,6-дифенил-**I**. **XVII** образуется также при кипячении (15 мин.) 1 *г* **XVI** с 50 *мл* CH_3COOH и 50 *мл* 42%-ной HBr, выход 11%. Нагревают 9 *г* **VIII** с 54 *мл* 20%-ного р-ра **II** в CH_3OH (трубка, 12 час., 150°), обрабатывают 600 *мл* 1%-ного водн. р-ра NaOH, выделяют CO_2 в-во, кристаллизуют его из 15 *мл* гептана; выпадает **IX**, выход 7%; из р-ра в гептане выделяют 2-окси-3-фенил-5-бутокси-**I**, т. кип. 135—140°/0,01 *мм*. **IX** выделяют также с выходом 26% из аналогичной р-ции 9 *г* **VII** с 37 *мл* р-ра **II**, т. пл. 208—209° (из **XIII**). Кипячением (15 мин.) 2 *г* 2,3-диметокси-**I** в 60 *мл* 42%-ной HBr получают 2,3-диокси-**I**, выход 81%, не плавится до 320° (из воды). Кипятят 7 час. 4 *г* 2,5-дибром-3,6-дифенил-**I** и 16 *г* CuCN в 60 *мл* **IV**, обрабатывают 1 *л* 4 н. HCl, извлекают $CHCl_3$ при 40° 2,5 *г* в-ва с т. кип. 170—220°/0,01 *мм*; его кипятят 9 дней с р-ром 16 *г* KOH в 100 *мл* спирта, пропускают CO_2, фильтруют и выделяют HCl (к-той) 2-окси-5-карбокси-3,6-дифенил-**I**, выход 33%, т. пл. 264—265° (разл., из CH_3COOH); после выделения CO_2 он превращается в 2-окси-3,6-дифенил-**I** с т. пл. 292—294°. Из 2 *г* 2-бром-3-метокси-**III** и 1,5 *г* CuCN в 40 *мл* **IV** (кипение 3 часа), после извлечения $CHCl_3$ р-ра в 3 н. HCl, получают **V**, выход 72%, т. пл. 230—232° (из сп.). Кипятят 7 час. 1 *г* **V** с 50 *мл* 15%-ного р-ра KOH и выделяют (извлечение $CHCl_3$ после подкисления HCl к-той) 2-окси-3-карбокси-**III**, выход 65%, т. пл. 225—227° (разл., из сп.); выделяя CO_2, он образует **VI**, т. пл. 239—240°. Е. Головчинская

71676. Структура бисантранила Геллера. Мосби (The structure of Heller's bisanthranil. Mosby W. L.), Chemistry and Industry, 1957, № 1, 17 (англ.)

А Б

На основании ИК-спектров доказано, что бисантранил (I) (т. пл. 180°; 5,63 μ (лактон или эф.)), получен-

XUM

ный дегидратацией бисантраниловой к-ты $(CH_3CO)_2O$ по методу Геллера (Heller, Chem. Ber., 1916, 49, 523), в действительности имеет строение *А*, а в-во [т. пл. 300—300,8°; из бзл.; 5,90 μ (CO)], образуемое при нагревании I или стоянии его, идентично с продуктом, полученным ранее (Bamberger, Chem. Ber., 1907, 39, 4252; 1911, 44, 1966), и имеет строение *Б*. Ю. Розанова

71677. Синтез 2-(N-оксиэтил)-азахинолизидинов (1,2-циклотетраметилен-4-оксиэтилпиперазинов) и 4-кето-2-азахинолизидинов (1,2-циклотетраметилен-6-кетопиперазинов). В и н т е р ф е л ь д, Г и р е н ц (Synthese des 2-(N-Oxyäthyl)-azachinolizidins (1,2-Cyclotetramethylen-4-oxyäthylpiperazins) und des 4-Oxo-2-azachinolizidins (1,2-Cyclotetramethylen-6-oxopiperazins). W i n t e r f e l d K a r l, G i e r e n z G e r h a r d), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 3, 62 (нем.)

Гидрированием 2-цианпиридина в спирт. HCl над Pd/C получают (пиридил-2)-метиламин (I), выход 60%, который с 2 *экв* $ClCH_2$-$COOC_2H_5$ дает (пиридил-2)-метиламино-N-диуксусноэтиловый эфир (II), выход 16,7%, т. кип. 134°/0,06 *мм*. Гидрирование II над Pt (из PtO_2) приводит к (пиперидил-2)-метиламино-N-диуксусноэтиловому эфиру, переходящему при перегонке в 2-*аза*-4-кетохинолизидин-2N-уксусноэтиловый эфир (III), выход 58%, т. кип. 194°/3 *мм*; Au-соль, т. пл. 116—119°; моноперхлорат, т. пл. 204—207° (из сп.-эф.). $LiAlH_4$ восстанавливает III до 2-(N-оксиэтил)-азахинолизидина, выход 66,9%, т. кип. 105—106°/0,6 *мм*; дипикрат, т. пл. 250,5° (разл., из воды). При р-ции I с 1 *экв* $ClCH_2COOC_2H_5$ получают (пиридил-2)-метиламино-N-уксусноэтиловый эфир, выход 15%, т. кип. 100—103°/0,06 *мм*, который гидрирует в (пиперидил-2)-метиламино-N-уксусноэтиловый эфир, замыкающийся при перегонке в 4-кето-2-азахинолизидин, выход 38%, т. кип. 104—105°/0,1 *мм*; пикрат, т. пл. 172—174,5°. Б. Дубинин

71678. Об образовании производной 1,5-диазабицикло-(3,3,3)-ундекана из 1-нитропропана, формальдегида и аммиака. Д ж о н с Д ж. К. Н., К о л и н с к и й Р., П и о г р о в с к а я Г., У р б а н с к и й Т., Бюл. Польской АН, 1956, отд. 3, 4, № 8, 509—510

1-нитропропан (I), CH_2O и избыток NH_3 образуют 3,7,10-тринитро-3,7,10-триэтил-1,5-диазабицикло-(3,3,3)-ундекан (II) (т. пл. 107—108°), который можно также получить из 2-нитро-2-этилпропандиола-1,3 (III) (получен из I, 2 молей CH_2O и водн. р-ра 5 молей NH_3 при ~25°) с выходом 30%; хлоргидрат II, т. пл. 143—145°. II при нагревании с конц. HCl разлагается на CH_2O, I и 3,7-динитро-3,7-диэтил-1,5-диазациклооктан (IV) (т. пл. 63—64°; хлоргидрат, т. пл. 172—173°), который с HNO_2 образует 1-нитрозо-IV (т. пл. 101—103°), а с хлористым тозилом 1-тозил-IV (т. пл. 138—140°). При р-ции *бис*-(2-нитро-2-оксиметилбутил)-амина с 5 молями NH_3 при ~25° образуется II, а при 100° IV, который также получается при нагревании до 100° III с избытком NH_3; из водн. слоя выделен дихлоргидрат 5-нитро-5-этилгексагидропиримидина с выходом 4%, т. пл. 159—160°. Ю. Розанова

71679. Об α-азидотиоэфире и α-азидосульфоне. Б ё м е, М о р ф (Über α-Azido-thioäther und α-Azidosulfone. B ö h m e H o r s t, M o r f D i e t e r), Chem. Ber., 1957, **90**, № 3, 446—450 (нем.)

При р-ции хлорметилсульфидов $ClCH_2SR$ (I) с NaN_3 получают устойчивые азидометилсульфиды N_3CH_2SR (II), которые при окислении мононерфталевой к-той (III) образуют сульфоны $N_3CH_2SO_2R$ (IV). При р-ции фенилацетилена (V) соответственно с II и IV образуются замещ. 1,2,3-триазолы. 30 *г* I ($R = CH_3$) и р-р 60 *г* NaN_3 в 140 *мл* воды встряхивают 1 час, выделяют II ($R = CH_3$) (IIa), выход 52%, т. кип. 31—33°/17 *мм*. К 6,3 *г* IIa в 10 *мл* эфира прибавляют при −12° эфирный р-р 22,4 *г* III и через 5 час. выделяют IV ($R = CH_3$), выход 54%, т. пл. 88—89°. Аналогично IIa из I ($R = C_2H_5$) и NaN_3 получают II ($R = C_2H_5$) (IIб), выход 70%, т. кип. 42—44°/10 *мм*. II при кипячении с р-ром C_2H_5ONa (5 час.) отщепляет азидный остаток. При окислении IIб получают IV ($R = C_2H_5$), выход 33%, т. кип. 135°/13 *мм*, т. пл. 40—42° (из сп.). 92 *г* I ($R = C_6H_5CH_2$) и р-р 105 *г* NaN_3 в 244 *мл* воды нагревают (100—115°, 6 час.), получают II ($R = C_6H_5CH_2$) (выход 63%, т. кип. 104—105°/1,5 *мм*), который при окислении образует IV ($R = C_6H_5CH_2$) (IVa), выход 74%, т. пл. 92—93° (из CH_3OH). Аналогично из 69 *г* I ($R = C_6H_5$) и 83 *г* NaN_3 в 192 *мл* воды при 100° получают II ($R = C_6H_5$) (IIв) (выход 80%, т. кип. 104—105°/4,5 *мм*), который дает IV ($R = C_6H_5$) (IVб), выход 78%, т. пл. 57—59° (из *н*-C_3H_7OH). 4 *г* IV в 30 *мл* CH_3OH прибавляют к 4 *г* 5%-ного Pd/C в 80 *мл* CH_3OH, встряхивают с H_2 4 часа, из фильтрата отгоняют CH_3OH, остаток растворяют в ледяной воде, упаривают досуха в атмосфере N_2, растворяют в спирте, кипятят с 1,7 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ 6 час., выделяют фенилбензилсульфон, выход 43%, т. пл. 149—150° (из сп.); нерастворимая часть в воде является *бис*-(фенилсульфонилметил)-амином, выход 19%. 8 *г* IVб и 4,2 *г* V нагревают (90°, 4 часа), получают фенилфенилсульфонилметил-1,2,3-триазол — изомер А, выход 19%, т. пл. 175—176° (из CH_3OH), и изомер Б, выход 34%, т. пл. 96—97° (из CH_3OH). Аналогично получают: 1) из 2 *г* IVa и 1 *г* V при 100° фенилбензилсульфонилметил-1,2,3-триазол — изомер А, выход 29%, т. пл. 177—178° (из CH_3OH), и изомер Б, выход 3%, т. пл. 135—136° (из CH_3OH); 2) из 1,2 *г* азидометилэтилового эфира и 1,2 *г* V при 110° фенилэтоксиметил-1,2,3-триазол, выход 50%, т. кип. 138—140°/0,2 *мм*; 3) из 3 *г* IIб и 2,6 *г* V в 25 *мл* диоксана (кипячение 9 час.) фенилэтилмеркаптометил-1,2,3-триазол, выход 7%, т. пл. 72—73° (из лигр.); 4) из 2 *г* IIв и 1,2 *г* V при 120° фенилфенилмеркаптометил-1,2,3-триазол, выход 31%, т. пл. 95—96° (из лигр.). УФ-спектр IIб и особенно IV ($R = C_2H_5$) сходны со спектром 2-азидобутана (приведены кривые). Ю. Розанова

71680. Азометиновая связь пиридина в изомеризациях, сопровождающихся образованием цикла. Б о й е р, Б о р г е р с, В у л ф о р д (The azomethine linkage of pyridine in ring-closure isomerizations. B o y e r J. H., B o r g e r s R., W o l f o r d L. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 678—680 (англ.)

При мягком окислении Ag_2O гидразонов α-пиридил-(I, альдегид Ia), хинолин-2-(II, альдегид IIa) альдегидов, α-бензоилпиридина (III) и дигидразона α-пиридила (IV, кетон IVa) соответственно синтезированы: незамещ. (V), 5,6-бензо-(VI), 1-фенил-(VII) и 1,1′-ди-(VIII)-пиридотриазолы. Предположено, что промежуточными продуктами в этой р-ции являются соответствующие I—IV диазоалкильные соединения (ДС), которые самопроизвольно изомеризуются в V—VIII. С целью проверки возможности такого механизма проведена попытка диазотирования α-пиридилметиламина (IX), однако I не был выделен, очевидно, из-за неустойчивости ДС, легко отщепляющих в этих условиях N_2. Подобное I окисление гидразона изохинолин-3-альдегида (X) сопровождалось выделением N_2 и образованием азина X (XI). V—VIII устойчивы при пиролизе, а также к действию минер. к-т на холоду, однако в отличие от пиридотетразола (XII) разлагаются H_2SO_4 при 20°, а CH_3COOH при 70°; V—VIII с $AgNO_3$ дают двойные соли. Строение VIII установлено путем сравнения его ИК-спектра со спектрами V и XII. При взаимодействии N-оксида 2-аминопиридина (XIII) с $COCl_2$ синтезирован пиридооксодиазолон (XIV). К 28,3 *г* 65%-ного водн. N_2H_4 при 38—40° по каплям прибавляют 30 *г* Ia, перемешивают 45 мин., высаливают, экстрагируют эфиром I, выход 74%, т. кип. 89°/0,25 *мм*, $n^{24,5}D$ 1,6397, $d^{24,5}$1,144. При взаимодей-

ХИМ

ствии (25—35°) 20%-ного р-ра **IIa** в пиридине с 95%-ным водн. N_2H_4 получают **II**, выход 80%, т. пл. 115—116° (из *н*-гексана). Аналогично синтезируют **X**,

V R=H; VII R=C_6H_5; XIV

выход 71%, т. пл. 144—145° (из CH_2Cl_2). При кипячении (15 час.) смеси 5 *г* **IVa**, 3 *г* 95%-ного водн. N_2H_4 и 50 *мл* спирта получают **IV**, выход 55%, т. пл. 152—153° (из этилацетата-гексана). Аналогично получают **III**, выход 67%, т. пл. 106—108° (из этилацетата). Смесь 20 *г* **I**, 175 *мл* эфира, 40 *г* Ag_2O и 13 *г* $MgSO_4 \cdot H_2O$ выдерживают (< 30°, 1,5 часа), экстрагируют эфиром **V**, выход 80%, т. кип. 78°/0,09 *мм*, т. пл. 34—35°. Окисление **X** Ag_2O приводит к **XI**, выход 17%, т. пл. 248—251° (из пиридина). При кипячении 18 час. **II** с Ag_2O получают **VI**, выход 65%, т. пл. 81° (из *н*-гексана). Окисление (15 час.) **III** Ag_2O в кипящем эфире приводит к **VII**, выход 83%, т. пл. 113—115° (из *н*-гексана). Аналогично при окислении (70°, 1 час) **IV** в пиридине получают **VIII**, выход 57%, т. пл. 272—274° (разл., из этилацетата). К суспензии 10 *г* $LiAlH_4$ в 25 *мл* абс. эфира постепенно прибавляют р-р 20 *г* α-цианпиридина в 75 *мл* абс. эфира кипятят 3 часа, охлаждают, прибавляют 45 *мл* водн. спирта и 75 *мл* 40%-ного NaOH, фильтруют, из осадка и маточного р-ра эфиром экстрагируют **IX**, выход 55%, т. кип. 96—98°/14 *мм*. При диазотировании **IX** $NaNO_2$ в разб. HCl получают маслообразное в-во неустановленного строения; пикрат, т. пл. 178—181° (разл., из сп.). К 50 *мл* $CHCl_3$, насыщ. $COCl_2$, прибавляют по каплям 0,4 *г* **XIII** в 25 *мл* $CHCl_3$, получают **XIV**, т. пл. 185—187° (разл., из этилацетата-гексана). Р. Глушков

71681. Пример циклизации, дающей предпочтительно 5-метоксиоксазол вместо дигидроизохинолина. **Рив, Паре** (An example of a ring closure yielding a 5-methoxyoxazole in preference to a dihydroisoquinoline. Reeve Wilkins, Paré Philip J.), J. Amer. Chem. Soc., 79, № 3, 675—677 (англ.)

Метиловый эфир 3,4-метилендиокси-α-(3,4,5-триметоксибензамидо)-гидрокоричной к-ты (**I**) при циклизации в присутствии $POCl_3$ в условиях р-ции Бишлера — Напиральского образует с выходом 35—50% 5-метокси-4-пиперонил-2-(3,4,5-триметоксифенил)-оксазол (**II**), ожидаемый метиловый эфир 3,4-дигидро-6,7-метилендиокси-1-(3,4,5-триметоксифенил)-3-изохинолиновой к-ты (**III**) получается с выходом 0—3%. К 48 *г* глицина в 300 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют в течение 1 часа (охлаждение льдом) 145 *г* хлорангидрида триметилгалловой к-ты в 300 *мл* диоксана и 300 *мл* 10%-ного NaOH, через 30 мин. подкисляют конц. HCl, получают 155 *г* N-(3,4,5-триметоксибензоил)-глицина (**IV**), выход 91%, т. пл. 221,5—223° (из воды). Смесь 60 *г* пиперональ, 108 *г* **IV**, 32 *г* CH_3COONa, 120 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают несколько минут при 80°, затем 1 час при ~100°, медленно прибавляют 300 *мл* спирта, получают 4-пиперонилиден-2- (3,4,5-триметоксифенил) -2-оксазолин-5-он (**V**), выход 83%, т. пл. 203—204° (из CH_3COOH и C_6H_6). Смесь 31 *г* **V**, 200 *мл* CH_3OH и 0,8 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 15 мин., через несколько часов получают метиловый эфир 3,4-метилендиокси-α-(3,4,5,-триметоксибензамидо)-коричной к-ты (**VI**), выход 89%, т. пл. 176—177° (из сп.). 10 *г* **VI** гидрируют в CH_3COOH в присутствии 20%-ного Pd/C, получают 9,8 *г* **I**, т. пл. 155,5° (из сп.). 2 *г* **I**, 70 *мл* 5%-ного NaOH кипятят 1 час, получают 1,75 *г* к-ты (**VII**), т. пл. 195—196° (из $CH_3COOC_2H_5$). При взаимодействии **VII** с $SOCl_2$ в кипящем толуоле образуется **V**. 0,5 *г* **I** в 10 *мл* диоксана нагревают при ~ 100° (в течение 20 мин.) с 25 *мл* конц. NH_4OH, получают амид **VII**, выход 82%, т. пл. 220—220,5° (из сп.). Кипятят 8,5 *г* **VII**, 200 *мл* изопропилового спирта, 1,5 *мл* конц. H_2SO_4 27 час., через 2 дня (при 0°) получают изопропиловый эфир **VII**, выход 88%, т. пл. 156,5—157,5° (из сп.). 5,5 *г* **V** и 75 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ кипятят 1,5 часа, получают N,N-диэтиламид 3,4-метилендиокси-α-(3,4,5 - триметоксибензамидо)-коричной к-ты, выход 73%, т. пл. 231,5—232,5° (из петр. эфира-тетрагидрофурана или из петр. эф.-сп.). При гидрировании в р-ре CH_3COOH над 20%-ным Pd/C при обычных давлении и т-ре получают амид соответствующей гидрокоричной к-ты, т. пл. 129—130° (из CH_3OH). 1,6 *г* **I**, 7 *мл* $POCl_2$ нагревают при 90—95° 20 мин., затем в течение 40 мин. т-ру поднимают до 106°, получают **II**, выход 35% т. пл. 92—93° (из водн. сп.), из маточного р-ра выделяют **III**, т. пл. 101—102° (из водн. сп.). 25,5 *г* **I** в 225 *мл* толуола кипятят с 90 *мл* $POCl_3$, получают **II**, выход 55%; 0,5 *г* **II** обрабатывают 30 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 и 0,1 *г* $KMnO_4$ в 80 *мл* воды при 50—60° в течение 30 мин., получают 0,1 *г* амида триметилгалловой к-ты, т. пл. 176—179°. Л. Иванова

71682. Совместное действие элементарной серы и газообразного аммиака на кетоны. I. Одновременное действие серы и аммиака на диэтилкетон. **Азингер, Тиль, Паллас** (Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone. I. Die gemeinsame Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Diäthylketon. Asinger Friedrich, Thiel Max, Pallas Edith), Liebigs Ann. Chem., 1957, 602, № 1-3, 37—49 (нем.)

При одновременном действии на диэтилкетон (**I**) NH_3 (газ) и элементарной S образуется 2,2,4-триэтил-5-метилтиазолин-Δ^3 (**II**). Механизм р-ции: полисульфидная S присоединяется по двойной связи к енольной форме **I**, образуя оксиэпитио-соединение, которое находится в равновесии с 2-меркаптопентаноном-3 (**III**); 3-окси-3-аминопентан (продукт р-ции **I** и NH_3) реагирует с **III**, образуя **II**. При гидролизе в кислых средах **II** расщепляется на **I**, NH_3 и **III**, который, в свою очередь, образует 2,5-диэтил-3,6-диметил-2,5-эндоксидитиан-1,4 (**IV**) (в разб. HCl) и 2,4-диэтил-2-(1′-меркаптоэтил)-5-метилтиазолин-Δ^3 (**V**) (в CH_3COOH). Изучена р-ция **III** с алкиламинами. В смесь из 80 *г* измельченной S и 5 молей **I** пропускают NH_3 при перемешивании 10—11 час. (в первые 3—4 часа т-ра поднимается до 50—60°), выделяют **II**, выход 85%, т. кип. 96°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4862, d_4^{20} 0,941, и 85 *г* **I**; пикрат **II**, т. пл. 92° (из CH_3OH); стифнат, т. пл. 121—122° (из CH_3OH); хлоргидрат разлагается; оксалат, т. пл. 61—82°. **II** также можно получить р-цией **I**, NH_3 и $Na_2S \cdot 9H_2O$ (60—80°, 4—6 час.). Смесь 3 молей **II**, 2,5 *л* воды и 350 *мл* конц. HCl растворяют при нагревании, выдерживают (50—60°, 4—5 час.), выделяют 55 *г* **II**, 150—170 *г* **I** (т. кип. 101—103°/760 *мм*), незначительное кол-во **IV** (т. кип. 131—133°/16 *мм*), **III**, выход 81%, т. кип. 41—43°/5 *мм* или 162—164°/760 *мм*. При гидролизе 100 *г* **II** в 1 *л* 10%-ной CH_3COOH (50°, 5 час.) выделяют **I**, выход 47%, т. кип. 33—35°/25 *мм*, **III**, выход 52%, **II**, выход 20%, **V**, выход 17%, т. кип. 118—120°/5 *мм*; бромгидрат **V**, т. пл. 141—143°. В р-р CH_3ONa (из 23 *г* Na и 575 *мл* CH_3OH) пропускают 34 *г* H_2S, прибавляют 160 *г* 2-бромпентанона-3 при 0°, выделяют **III**, выход 54%, т. кип. 51—53°/12 *мм*. К р-ру 30 *г* **III** в 20 *г* NaOH и 100 *мл* воды прибавляют 35 *г* $(CH_3)_2SO_4$, нагревают при 40—50° 1 час, выделяют 2-метилтиопентанон-3 (**VI**), выход 66%, т. кип. 66°/17 *мм*. К р-ру 11 *г* хлоргидрата семикарбазида и 11 *г* CH_3COONa в 25 *мл* воды прибавляют 13,5 *г* **VI**, разбавляют CH_3OH, получают 9—10 *г* семикарбазона **VI**, т. пл. 112,5° (из CH_3OH). Р-ры 20 *г* **III** в 450 *мл* спирта, 6 *г* NaOH в 45 *мл* воды и 30 *г* 1-хлор-2,4-динитро-

ХИМ

бензола в 150 *мл* спирта кипятят 10 мин., получают 2(2',4'-динитрофенилтио)-пентанон-3, выход 52%, т. пл. 89,5° (из сп.). **IV** также получают из **III** и PCl_5 (<0°) с выходом 54%, а с HCl (газ) или 15%-ной HCl с выходом ~ 90%, т. пл. 66—72°. К 15 *г* **IV** в 110 *г* лед. CH_3COOH прибавляют (20—25°, 5 час.) 31 *г* $KMnO_4$ и выделяют 2,5-диэтил-3,6-диметил-2,5-эндокси-1,4-дитиан-1,4-*бис*-диоксид, выход 85%, т. пл. 106—107°. **V** также получают из **III** и NH_3 с выходом 84%, хлоргидрат, т. пл. 150—152° (разл.). Аналогично **III** метилируют **V** $(CH_3)_2SO_4$, получают 2,4-диэтил-2-(1'-метилтиоэтил)-5-метилтиазолин-Δ^3, выход 89%, т. кип. 132—135°/7 *мм*, т. пл. 114°. 1 моль **III** и 1 моль *н*-бутиламина нагревают при 60° 2 часа, подкисляют 2 н. HCl, из фильтрата от S получают **I**, выход 80%. Аналогично действием различными алкиламинами на **III** выделяют S (перечисляются алкил, выход S в %): CH_3, 60; C_2H_5, 62, *н*-C_3H_7, 77, *изо*-C_3H_7, 82; *втор*-C_4H_9, 89. **II** также получают: а) из **III**, **I** и NH_3 (газ) с выходом 70%; б) из **III**, **I** и CH_3COONH_4 в водн. р-ре с выходом 26%, в) из р-ра $(NH_4)_2S$ и **III**. Ю. Розанова

71683. Применение полифосфорной кислоты в синтезе 2-арил- и 2-алкилзамещенных бензимидазолов, бензоксазолов и бензтиазолов. Хейн, Альхейм, Левитт (The use of polyphosphoric acid in the synthesis of 2-aryl- and 2-alkylsubstituted benzimidazoles, benzoxazoles and benzothiazoles. Hein D. W., Alheim R. J., Leavitt J. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 427—429 (англ.)

Применение полифосфорной к-ты (**I**) позволило разработать простой и удобный метод синтеза 2-алкил-(арил)-замещ. бензимидазолов, бензоксазолов и бензтиазолов общей ф-лы *o*-$C_6H_4N{=}C(R)X$ (**II**), где X = NH, O и S соответственно, путем конденсации ароматич. и алифатич. карбоновых к-т, их эфиров, амидов и нитрилов с *o*-фенилендиамином (**III**), *o*-аминофенолом (**IV**) и *o*-аминотиофенолом (**V**). Природа и положение заместителей (Cl, CH_3, OH и др.) в кольце ароматич. к-ты видимо не играют существенной роли, кроме NO_2-группы, которая участвует в окислительных процессах. Этим методом синтезирован 2-(*o*-аминофенил)-бензимидазол с выходом 75%, который не получается или образуется с плохим выходом при применении других катализаторов (H_2SO_4, HCl и т. д.). **III**, содержащий Cl, также успешно вступает в р-цию. Отмечается, что ввиду отсутствия побочных р-ций **II** получается в очень чистом виде. Приведены $\lambda_{макс}$ (в $m\mu$) полученных **II**. Метод А. 0,2 моля **III**—**V** и 0,2 моля карбоновой к-ты (или эфира, амида, нитрила) смешивают с таким кол-вом **I** (10—20 ч.), чтобы массу можно было размешивать, медленно нагревают до 250°, выдерживают (247—253° несколько часов) при 100° выливают в 2 *л* воды, осадок **II** размешивают с избытком 10%-ного р-ра Na_2CO_3 и кристаллизуют из разб. спирта. Метод Б. Разб. реакционную смесь, содержащую растворимый в р-ре **II**, подщелачивают при слабом охлаждении 50%-ным NaOH (фенолфталеин). Метод В. Аналогично А, но из осадка промытого р-ром Na_2CO_3, **II** экстрагируют кипящим спиртом. Метод Г. Аналогично А, но разб. р-р нейтрализуют конц. NH_4OH, фильтруют, упаривают при 100° досуха и из остатка **II** экстрагируют (3 × 500 *мл*) кипящим абс. спиртом. Из карбоновых к-т получены следующие **II** (перечисляются X, R, метод, время нагревания, выход чистого в-ва в %, т. пл. в °С (из 70%-ного сп.): NH, C_6H_5, A (175°), 2,81, 294,5—295,5; NH, *м*-$CH_3C_6H_4$, A (10%-ный избыток **III**), 3,5, 85, 217—219; NH, *o*-$H_2NC_6H_4$, Б, 3,5 60, 213,5—214; NH, *o*-ClC_6H_4 Б (10% избытка **III**), 4, 51, 231,4—232,9; NH, *o*-HOC_6H_4, B (10%-ный избыток **III** и без обработки Na_2CO_3), 4,29, 241,6—242,2; NH, 3,4-$Cl_2C_6H_3$, A (10%-ного избытка **III**), 4, 62, 236,2—236,7; NH, 3-окси-2-нафтил, B (10%-ный избыток **III**, без обработки Na_2CO_3), 4,5, 13, 301—304; NH, *o*-$HOOCC_6H_4$, A (из фталевого ангидрида, 10%-ный избыток **III**, без обработки Na_2CO_3), 4, 58, 264—264,5; NH, β-пиридил, Б (10%-ный избыток **III**), 4,11, 253,6—254; O, C_6H_5, A, 4, 75, 102,5—103,9; S, C_6H_5, A, 4, 90, 112,7—113,9; S, *o*-$H_2NC_6H_4$, A, 4, 52, 126,7—127,7; NH, C_6H_5, A (из C_6H_5CN, 10%-ный избыток **III**), 4, 69, —; NH, C_6H_5, A (из $C_6H_5CONH_2$, 10%-ный избыток **III**), 4,72; —; NH, C_6H_5, A (175°, из $C_6H_5COOCH_3$), 2, 67, —; NH, CH_3, Г (125°), 4, 69, 177—177,7 (из воды). Методом В (4 часа) из *п*-хлор-**III** получен 5-хлор-2-фенилбензоксазол, выход 30%, т. пл. 101,1—102,1°. Б. Дубинин

71684. Новые болеутоляющие препараты. Стивенс, Лутс, Шнейдер (A new analgetic. Stevens George de Luts Heino A., Schneider Jurg A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1516—1517 (англ.)

α-Хлорциклопентанон с этилксантоамидатом в кипящем *н*-C_3H_7OH дает 2,3,5,6- тетрагидро-4-(Н)-циклопентатиазолон-2-(циклопентано-(d)-4-тиазолинон-2) (**I**), т. пл. 144—145° (из воды), который с CH_3J в основной среде превращается в N-метил-**I** (**Ia**), т. пл. 70—71° (из воды). По сравнению с аминопурином **Ia** обладает более сильным болеутоляющим действием, менее токсичен и лишен антипиретич. активности. Приведены данные УФ-спектра **I** и **Ia**. Б. Дубинин

71685. К перегруппировке 2-аминотиадиазолов-1,3,4 в 3-меркаптотриазолы-1,2,4. Герделер, Галинке (Zur Umlagerung von 2-Amino-1.3.4-thiodiazolen in 3-Mercapto-1.2.4-triazole. Goerdeler Joachim, Galinke Joachim), Chem. Ber., 1957, **90**, № 2, 202—203 (нем.)

Показано, что 2-аминотиадиазолы-1,3,4 $RC{=}NN{=}C(NHR')S$ (**I**) при нагревании (запаянная трубка, 150°, 3 часа) с избытком р-ра CH_3NH_2 в CH_3OH превращаются в 3-меркаптотриазолы-1,2,4 $RC{=}NN{=}C(SH)NR'$ (**II**). Описанный ранее (РЖХим, 1957, 993) 2-метиламинотиадиазол-1,3,4 (из 2-бромтиадиазола-1,3,4 и CH_3NH_2), вероятно является **II** (R = H, R' = CH_3). Получены следующие **II** (перечисляются R и R' у исходного **I** и **II**, выход **II** в %, т. пл. в °С (из воды): H, CH_3 70, 169; H, H, выход 0,26 *г* из 0,5 *г* **I**, 215—216,5° (разл.); CH_3, H, выход 0,27 *г* из 0,56 *г* **I**, 255—256 (из воды и CH_3OH-бзл.). При кипячении 12 час. **I** (R = C_6H_5, R' = H) в спирт. р-ре C_2H_5ONa получено 60% исходного в-ва, соответствующий **II** не выделен. Б. Дубинин

71686. Новые семичленные гетероциклы на основе тиосемикарбазидов. Лоссе, Улиг. (Neue siebengliedrige Heterocyclen auf Thiosemicarbazidbasis. Losse Günter, Uhlig Herbert), Chem. Ber., 1957, **90**, № 2, 257—260 (нем.)

Хлорангидриды малоновых к-т (**I**) конденсируются с 2-фенил- (**IIa**) и 2-метил-4-фенилтиосемикарбазидами (**IIб**) с образованием 3-тио-1,2,4-гептатриазиндионов-5,7 $RR^1CCONR^2CSNR^3NHCO$ (**III**). 2-метил- и 2,4-дифенилтиосемикарбазиды дают в этих условиях смолу. Также непригоден для р-ции незамещ. **I**. Строение **III** подтверждается тем, что все в-ва, полученные из **IIб**, не образуют солей с щелочами и HCl, а полученные из **IIa** алкилируются C_2H_5J в щел. р-ре. Р-ции с **IIб** протекают легче, чем с **IIa**; так **IIa** с диметил-**I** не циклизуется. **III** не показывают существенного антитуберкулезного действия. К р-ру 1 моля **II** в 2—3-кратном кол-ве пиридина прибавляют при 0° несколькими порциями 1 моль **I**, оставляют на 1 час, вы-

ХИМ

ливают в 10-кратное кол-во разб. HCl и выделившийся **III** освобождают от смолы спиртом. Перечисляются **II**, алкилы у **I**, R, R^1, R^2, R^3, выход **III** в %, т. пл. в °C (из сп.): **IIa**, метилэтил, CH_3, C_2H_5, H, C_6H_5, 15,2, 172—173; **IIa**, диэтил, C_2H_5, C_2H_5, H, C_6H_5 (**IIIa**), 47,8, 186—187; **IIa**, ди-*н*-пропил, *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, H, C_6H_5, 18,1, 159 (испр.); **IIб**, диметил, CH_3, CH_3, C_6H_5, CH_3 10,5, 132; **IIб**, метилэтил, CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH_3, 41,5, 132—133; **IIб**, диэтил, C_2H_5, C_2H_5, C_6H_5, CH_3, 64,6 165 (испр.); **IIб**, ди-*н*-пропил, *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, C_6H_5, CH_3 65, 123—124 (испр.). К р-ру 2 *г* **IIIa** в спирте прибавляют щелочь и избыток C_2H_5J, нагревают ($\sim$100° 2 часа), отгоняют половину спирта, выливают в воду и получают диэтил-**IIIa**, т. пл. 131° (испр., из сп.). Б. Дубинин

71687. Продукты присоединения щелочных металлов к азобензолу. Рисор, Райт (Adducts of alkali metals with azobenzene. Reesor J. W. B., Wright George F.), J. Organ Chem., 1957, **22**, № 4, 375—381 (англ.)

Азобензол (**I**) в 2,5 диоксагексане (**II**) присоединяет 2 атома Li, Na и K с колич. выходом диметаллич. аддуктов (**III**) (в дальнейшем в скобках указан металл), при этом первоначальный зеленый р-р превращается в желтый в случае Li и в красный в случае Na и K. **III** менее реакционноспособны, чем аналогичные аддукты со стильбеном. При взаимодействии эквимолярных кол-в **III** (K) с соединениями, содержащими активный H (спирты, гидразобензол), образуется $C_6H_5NKNHC_6H_5$ (**IV**). Нормальные галоидные алкилы $C_6H_5CH_2Cl$ или диметилсульфат дают с **III** только $C_6H_5NRNRC_6H_5$ (**V**), а вторичные и третичные галоидные алкилы или фосфаты дают $C_6H_5NRNHC_6H_5$ (**VI**). $CH_3SO_2OC_3H_7$-*изо* (**VII**) с **III** образует смесь **V** и **VI**. Последний получен также из **IV**. При встряхивании **III** (K) в **II** с Li в течение 2 дней появляется желтая окраска, что указывает на образование **III** (Li). Наблюдается и обратная р-ция перехода **III** (Li) в **III** (K). При р-ции **III** (Li, K) с **I** в **II** происходит углубление окраски, связанное с образованием монометаллич. производного **I** (**VIII**). При р-ции с CO_2 **VIII** дает смесь **I** и гидразобензола (**IX**), а с C_6H_5COCl образуется $[C_6H_5N(COC_6H_5)]_2$. Строение продуктов алкилирования **III** подтверждено рентгеновской диффракцией и идентификацией продуктов гидрогенолиза в спирте в присутствии скелетного Ni. **III** получены по описанному методу (РЖХим, 1956, 47030). Алкилирование **III** проводилось следующим образом: к **III** (из 0,01 моля **I**) в 40 *мл* **II** в атмосфере N_2 при 0—5° добавляют 22 ммоля галоидного алкила в 5 *мл* **II**, через 30 мин. повышают т-ру до 20—25°, по окончании р-ции отгоняют **II** в вакууме, остаток растворяют в смеси 30 *мл* эфира и 30 *мл* воды, из эфирного слоя получают неочищ. продукт, который хроматографируют на силикагеле или Al_2O_3. Из **III** (Na) и $(CH_3)_2SO_4$ получен **V** (R = CH_3) с выходом 92%, т. пл. 32,5—33°, из **III** (Li) выход 96%. Из **III** (Na) и C_3H_7Cl выход **V** (R = C_3H_7) 74%, т. пл. 71,5—72°. Из **III** (K) и C_6H_5-CH_2Cl выход **V** (R = $C_6H_5CH_2$) 70%, т. пл. 126,5—127°, кроме того выделены $(C_6H_5CH_2)_2$ 8%, **I** 7%, **VI** (R = $C_6H_5CH_2$) 1%. Из **III** (Na) и $Cl(CH_2)_3Cl$ получен N,N′-дифенилпиразолидин, выход 70%, т. пл. 96—98° (из сп.). Из **III** (Na) и $Cl(CH_2)_4Cl$ выход N,N′-дифенилпиридазолидина 85%, т. пл. 106,4—106,9° (из CH_3OH); в случае **III** (K) выход 90%. При р-ции **III** (K) с *изо*-C_3H_7Br выход **VI** (R = *изо*-C_3H_7) 81%. Р-ция **III** (Na) с **VII** протекает с образованием 66% **VI** (R = *изо*-C_3H_7) и 20% **V** (R = *изо*-C_3H_7). *Трет*-C_4H_9Cl с **III** (Na) дает **VI** (R = *трет*-C_4H_9), выход 23%, т. пл. 53—56° (из петр. эф.). Из 9 ммоля C_4H_9OH в 6 *мл* **II** и 10 ммоля **III** (K) в 40 *мл* **II** с последующим добавлением 11 ммоля *изо*-C_3H_7Br получено 51% **VI** (R = *изо*-C_3H_7), 32% **IX** и 15% **I**. Из 0,01 моля **IV** и 0,01 моля $(CH_3)_2SO_4$ получено 26% **VI** (R = CH_3), т. пл. 74—74,5°, 22% **IX** и 23% **V** (R = CH_3). С. Иоффе

71688. Исследование в области кислородсодержащих кремнеорганических соединений. V. Получение кремнеорганических ацеталей. Шостаковский М. Ф., Шихиев И. А., Беляев В. И., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 706—709

Описано получение ацеталей взаимодействием CH_2=CHOR (**I**) с силанолами в присутствии малых кол-в HCl (к-ты). В типичном опыте смешивают 0,2 моля **I** (R = C_4H_9), 0,2 моля $(CH_3)_3SiOH$ и 3 *мг* 33%-ной HCl при —10°, нагревают 12 час. при 65—67° и выделяют $CH_3CH(OC_4H_9)OSi(CH_3)_3$, выход 56,84%, т. кип. 56—56,5°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4006, d_4^{20} 0,8264. Аналогично взаимодействием **I** с силанолами типа R_3SiOH или $HO(CH_2)_nSiR_3$ в присутствии 0,1 *мл* HCl получены следующие ацетали (приведены выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$ d_4^{20}, R везде = CH_3CH): $R(OCH(CH_3)$-$C_3H_7)OSi(CH_3)_3$, 35,3, 64—65/13, 1,4068, 0,8369; $R(OC_4H_9)$-$OCH_2Si(CH_3)_3$, 69, 77—78/14, 1,4130, 0,8342; $R(OCH$-$(C_2H_5)_2)OCH_2Si(CH_3)_3$, 62, 82—83/12, 1,4116, 0,8312; $R(OC_4H_9$-*изо*$)OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$, 59,6, 102—103/13, 1,4240, 0,8409; $R(OC_4H_9$-*втор*$)OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$ 57,4, 97—98/6, 1,4249, 0,8424; $R(OC(CH_3)_3)OSi(C_2H_5)_3$, 55,7, 120—123/30, 1,4274, 0,8631; $R(OC(CH_3)_2C_2H_5)OSi(C_2H_5)_3$, 53,5, 145—145,5/53, 1,4331, 0,8735; $R(OCH(CH_3)C_3H_7)OSi$-$(CH_3)_2C_6H_5$, 62,3, 139/19, 1,4715, 0,9314; $R(OC_4H_9$-*изо*$)$-$OSi(C_2H_5)_2C_6H_5$, 58,5, 125—126/8, 1,4770, 0,9356. Одновременно протекает побочная р-ция дегидратации силанолов с образованием дисилоксана, симметричного алкилового ацеталя и CH_3CHO. Предложена схема образования ацеталей на основе оксониевой теории. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 28988. Г. М.

71689. Винильные соединения металлов. II. Расщепление винилоловянных соединений галоидами и протоновыми кислотами. Сейферт (Vinyl derivatives of the metals. II. The cleavage of vinyltin compounds by the halogens and by protonic acids. Seyferth Dietmar), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2133—2136 (англ.)

При действии на $R_3Sn(CH{=}CH_2)$ (**I**) или $R_2Sn(CH{=}CH_2)_2$ (**II**) Cl_2, Br_2, HBr (—78°, без р-рителя), J_2 (эфир, кипячение 8 час.), HCl (50—60°, $CHCl_3$), CH_3-COOH (**III**), $CH_3CHBrCOOH$ (**IV**) (1,5 часа на кипящей водяной бане, без р-рителя), $HSCH_2COOC_2H_5$ (**V**) (10 час. на водяной бане, без р-рителя) происходит отщепление CH_2=CH-группы в виде CH_2=CHX или CH_2=CH_2. При этом **I** и **II** превращаются соответственно в R_3SnX (**VI**) и $R_2(CH_2{=}CH)SnX$ (**VII**). Легкость расщепления **II** отвечает ряду: $C_6H_5 > CH_2{=}CH > CH_3 > C_2H_5 >$ *н*-$C_3H_7 >$ *н*-C_4H_9. Приведены следующие р-ции (указаны R в **I** или **II**, расщепляющий агент, X в полученном **VI** или **VII**, выход **VI** или **VII** в %, его т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): A) из **I** — *н*-C_4H_9, Br_2, Br, 76, 120—122/1,6—1,8, 1,5022, 1,338; C_2H_5, **III**, CH_3COO, колич., т. пл. 132—134°; C_2H_5, **V**, $SCH_2COOC_2H_5$, —, 107—109/1, 1,5101, —; B) из **II** — CH_3, J_2, J, 74, 57,5—59/5,2—5,3, 1,5762, 2,033; CH_3, HCl, Cl, 70, 73—75/27, 1,5105 1,575; CH_3, HBr, Br, 77, 59—61/9,5, 1,5350, 1,838; *н*-C_4H_9, J_2, J, 82, 108,5—109,8/1,75, 1,5384, 1,556; *н*-C_4H_9, HCl, Cl, 79, 82—83/0,6, 1,4973, 1,273; *н*-C_4H_9, HBr, Br, 76, 96/0,65—0,45, 1,5102, 1,416; CH_3, **IV**, $CH_3CHBrCOO$, колич., т. пл. 79—81°. Смешанные фенилвинилпроизводные обнаруживают сильную тенденцию к диспропорционированию. Так $(C_6H_5)_2(CH_2{=}CH)SnJ$ при перегонке распадается на $(C_6H_5)_3SnJ$ (**VIII**) и $(CH_2{=}CH)_3SnJ$, т. кип. 60—62°/1,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5835. Обменной р-цией с KF $(C_6H_5)_2(CH_2{=}CH)SnJ$, $(C_6H_5)(CH_2{=}CH)_2SnBr$, $(CH_2{=}CH)_3SnBr$ и **VIII** превращены в соответствующие фториды, т. пл. > 300°. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 66185. Ф. Величко

71690. Диспропорционирование тетравинилолова хлорным оловом и расщепление бромом некоторых винилоловянных соединений. Розенберг, Гиббонс (The disproportionation of tetravinyltin with tin tetrachloride and the cleavage of some vinyltin compounds with bromine. Rosenberg Sandres D., Gibbons Ambrose J., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2138—2140 (англ.)

При постепенном добавлении $SnCl_4$ к тетравинилолову и перемешивании смеси 2 часа в зависимости от соотношения реагентов образуются следующие продукты диспропорционирования $(CH_2{=}CH)_n SnCl_{4-n}$ (указаны значения n, т-ра р-ции в °С, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): 1, 75—90, 86, 64—65/15, 1,5361, 1,9981; 2 (Iа), 0—10, 98, 54—56/3, 1,5490, 1,7645, т. пл. 13,2°; 3 (Iб), 35—40, 96, 59—60/6, 1,5235, 1,5139 (20°). При действии Br_2 на несимметричные $R_2SnR'_2$ (10—15°) отщепляется один из заместителей. По легкости отщепления заместители располагаются в ряд $C_6H_5 > CH_2{=}CH > CH_3 >$ *н*-C_4H_9. Так, из $(C_4H_9)_2Sn(CH{=}{=}CH_2)_2$ синтезирован (*н*-$C_4H_9)_2Sn(CH{=}CH_2)Br$, выход 68,4%, т. кип. 72—73°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,4970, d_4^{25} 1,3913. Побочно с выходом 9,1% получен $(C_4H_9)_2SnBr_2$. Действием р-ра 625 ммоля NaOH в 300 *мл* воды на 425 ммоля Iб в атмосфере N_2 получен $(CH_2{=}CH)_3SnOH$, выход 74%, т. пл. 67,5—69°. Аналогично из Iа синтезирован $(CH_2{=}CH)_2SnO$ с выходом 42%. Ф. Величко

71691. Оловоорганические соединения, содержащие группы, способствующие растворимости в воде. Некоторые *м*-оксифенильные производные. Гилман, Джист (Organotin compounds containing water-solubilizing groups: some *m*-hydroxyphenyl derivatives. Gilman Henry, Gist Lewis A., Jr), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 368—371 (англ.)

Синтезированы Ar_3SnAr' (I) (здесь и далее $Ar = C_6H_5$, $Ar' =$ *м*-HOC_6H_4), $Ar_2SnAr'_2$ (II), $ArSnAr'_3$ (III) и $SnAr'_4$ (IV), которые все нерастворимы в воде. Растворимость в 5%-ном р-ре NaOH возрастает с увеличением числа Ar′ и для II, III и IV равна 10, 13 и 15%. Из I и $BrCH_2COOC_2H_5$ (V) получен $Ar_3SnC_6H_4$-$OCH_2COOC_2H_5$ (VI). При р-ции I с *п*-$XC_6H_4N_2BF_4$ (X = Br, COOH, NO_2) в нейтр. или содовой среде не удалось выделить в чистом виде азокрасители. IV получают из $SnCl_4$ и *м*-$LiOC_6H_4Li$ (VII). Для получения I, II и III превращают VII в *м*-$LiOC_6H_4MgBr$ и вводят в р-цию с $Ar_{4-y}SnCl_y$ где $y = 1,2,3$. Из 0,5 моля Ar_4Sn и 0,5 моля $SnCl_4$ (180°, 3 часа) получен Ar_2SnCl_2, выход 83%. Из 415 ммоля Ar_4Sn и 1,25 моля $SnCl_4$ (150°, 3 часа) получен $ArSnCl_3$ с выходом 71%. К охлажд. р-ру 0,04 моля Ar′Br в 25 *мл* эфира добавляют 0,08 моля C_4H_9Li (VIII) в 80 *мл* эфира, через 8 час. (~20°) образовавшийся VII выливают в смесь эфира и твердого CO_2, выход Ar′COOH 49%. К охлажд. р-ру 0,03 моля Ar′Br в 50 *мл* эфира добавляют 0,6 моля IX в 580 *мл* эфира, через 12 час. (~20°) добавляют 58 ммоля $SnCl_4$ в 100 *мл* C_6H_6, кипятят 4 часа и гидролизуют охлажд. р-ром NH_4Cl, выход IV ~38%, т. пл. 180—184° (из хлф.-петр. эф., 1 : 1). К охлажд. р-ру 286 ммоля Ar′Br в 60 *мл* эфира добавляют 572 ммоля IX в 830 *мл* эфира, через 12 час. (20°) прибавляют 572 ммоля $MgBr_2$ и через 30 мин. 148 ммоля Ar_3SnCl в 250 *мл* эфира, после обычной обработки выход I 49,5%, т. пл. 207—208° (из хлф.). При аналогичной р-ции из 0,4 моля Ar′Br и 0,8 моля VIII, 0,8 моля $MgBr_2$ в 435 *мл* эфира и 0,1 моля Ar_2SnCl_2 в 250 *мл* эфира получен II, выход 35%, т. пл. 201—203° (4° в 1 мин., из петр. эф.). Из 0,62 моля Ar′Br и 1,24 моля VIII с последующим добавлением 1,3 моля $MgBr_2$ в 620 *мл* эфира и 0,1 моля $ArSnCl_3$ в 125 мл C_6H_6 получен III, выход 40,5%, т. пл. 203—205° (из хлф.-петр. эф., 1 : 1). Р-р C_2H_5ONa (из 22 ммоля Na и 25 *мл* абс. сп.) добавляют к 20 ммоля I в 200 *мл* абс. спирта, добавляют 30 ммоля V и кипятят 2 часа, выход VI 32%, т. пл. 97—98° (из сп.). С. Иоффе

71692. Реакция с натрийдифенилфосфином. Кухен, Бухвальд (Umsetzungen mit Diphenylphosphinnatrium. Kuchen W., Buchwald H.), Angew. Chem., 1957, 69, № 9, 307—308 (нем.)

$(C_6H_5)_2PNa$ (I), полученный из Na и $(C_6H_5)_2P$-$P(C_6H_5)_2$ (РЖХим, 1957, 48031), с алкилгалогенидами дает $(C_6H_6)_2PR$ (II) и затем $((C_6H_5)_2RR'P)^+J^-$ (III), а с 3%-ным р-ром H_2O_2 дает $(C_6H_5)_2RPO$ (IV). Получены II (R = *изо*-C_3H_7), т. кип. 165°/11 *мм*, т. пл. 33°; II (R = *н*-C_4H_9), т. кип. 180—182°/11 *мм*; IV (R = *н*-C_4H_9), т. пл. 95°; III (R = C_4H_9, R′ = C_2H_5), т. пл. 153°. I с C_6H_5J дает $(C_6H_5)_3P$, с $C_{16}H_{33}Br$ (после окисления) дает $(C_6H_5)_2C_{16}H_{33}PO$, т. пл. 80°, с $(CH_3)_3SiCl$ дает $(C_6H_5)_2PSi(CH_3)_3$, т. кип. 126—127°/11 *мм*. I с водой дает $(C_6H_5)_2PH$. В. Гиляров

71693. Имиды кислот фосфора. Гиляров В. А. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 275—282

Изложение работ автора об имидофосфатах (РЖХим, 1957, 68920) $(RO)_3P{=}NN{=}CH_2$ (РЖХим, 1956, 64999), $(RO)_2P(O)N = NNHC_7H_5$ (I) и $(C_2H_5O)_2$-$P(O)N{=}NCH_3$ (II). Р-цией $(RO)_2PNHC_6H_5$ с $C_6H_4N_3$ (III) получен $(RO)_2P({=}NC_6H_5)NHC_6H_5$, где $R = C_2H_5$ и C_3H_7, выходы 87 и 67%, т. пл. 128,5 и 92°. Соли $(C_2H_5)_3N$ (IV) и $(RO)_2P(O)H$ (V) с III образуют I. Аналогично реагируют Na-соли V. Для I ($R = CH_3$, C_2H_5 и *изо*-C_3H_7) т. пл. 94,5—95, 85 и 70° соответственно. Р-цию проводят сливанием эквимолярных кол-в III, IV и V. В случае V ($R = CH_3$) р-цию проводят в эфире, через несколько дней IV удаляют в вакууме. I при плавлении разлагаются с выделением N_2. Соль IV и V ($R = C_2H_5$) с CH_2N_2 образует (после удаления IV) II, жидкость, т. кип. 107,5°/0,5 *мм*. В. Гиляров

71694. Хлорангидриды и эфиры арилкарбамидофосфорных кислот. Кирсанов А. В., Левченко Е. С., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 8, 2285—2289

Реакцией $Cl_2P(O)NCO$ (I) с ароматич. аминами получены следующие $Cl_2P(O)NHCONHAr$ (II) (перечисляются заместители в ядре, выход в %, т. разл. в °С): H, 99, 124—125; *п*-CH_3, 98, 120; *о*-CH_3, 61,8, 117—118; *п*-C_2H_5, 93, 127—128; *п*-*изо*-C_3H_7, 85,6, 128—130; *п*-CH_3O, 81, 118—120; *п*-C_2H_5O, 71, 122—124; *о*-NO_2, 74,2, 146—147; *м*-NO_2, 86,5, 161—162; *п*-NO_2, 73,8, 160; 2-NO_2-4-CH_3, 85, 155—157; *п*-Cl, 83,7, 147—148; *п*-Br, 91,3, 149—150; 2,4,6-Cl_3, 89,9, 155—158; Ar-α-$C_{10}H_7$, 61,8, 123—125; Ar-β-$C_{10}H_7$, 87,0, 137—138. Аналогично получены $Cl_2P(O)NHCONRR'$ ($R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$, 92,3, 137; $R = R' = C_6H_5$, 68,5, 113—114, II — кристаллич. в-ва, трудно растворимые в C_6H_6, эфире, CCl_4, $CHCl_3$. С водой при ~20° II реагируют медленно, при нагревании быстро, давая $NH_2CONRAr$ (III) HCl и H_3PO_4. Из II с R′ONa получены следующие $(R'O)_2P(O)NHCONHAr$ (IV) (перечисляются заместители в Ar, R′, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель): H, CH_3, 45,2, 135—136, вода; H, C_2H_5, 30, 125—127, CH_3OH; H, *изо*-C_3H_7, 9,6, 138—140, CH_3OH; *п*-CH_3, CH_3, 24,2, 135—138, CH_3OH; *о*-CH_3, CH_3, 49, 116—117, вода; *п*-C_2H_5, CH_3, 71, 126—128, CH_3OH; *п*-*изо*-C_3H_7, CH_3, 64,8, 145—148, спирт-вода; *п*-CH_3O, CH_3, 58,6, 148—149, C_6H_6; *п*-C_2H_5O, CH_3, 58, 147—149, C_6H_6; *о*-NO_2, CH_3, 83, 165—166, CH_3OH; *м*-NO_2, CH_3, 165—167, CH_3OH; *п*-NO_2, CH_3, 50, 176—177, CH_3OH; 2-NO_2-4-CH_3, CH_3, 70, 180—181, спирт; *п*-Cl, CH_3, 58,3, 139—140, CH_3OH; *п*-Br, CH_3, 88, 144—146, C_6H_6; 2,4,6-Cl_3, CH_3, 44, —; Ar-α-$C_{10}H_7$, CH_3, 81,7, 155—156 (разл.), CH_3OH; Ar = β-$C_{10}H_7$, CH_3, 62, 164—165, C_6H_6. IV растворимы в спирте, CH_3OH, р-ре щелочи, труднее — в C_6H_6, эфире. К охлажд. р-ру 0,05 моля I в 50 *мл* эфира добавляют р-р 0,05 моля амина в эфире, через

XUM

20—30 мин. отделяют **II**. Гидролизом **II** слабым нагреванием с водой получены следующие **III** (R = H) (перечисляются заместитель в Ar, выход в %): H, 46; *n*-CH_3O, 57; *o*-NO_2, 89; *n*-NO_2, 95. К охлажд. суспензии **II** в C_6H_6 добавляют р-р R′ONa в R′OH (отношение **II** : Na = 1 : 3). **IV** выделяют, обрабатывая реакционную смесь водой, водн. слой подкисляют. Для выделения **IV** по другому варианту C_6H_6 и R′OH отгоняют, остаток растворяют в воде и водн. р-р подкисляют.

В. Гиляров

71695. О некоторых эфирах конденсированных фосфорных кислот. Зимон, Штёльцер (Über einige Ester kondensierter Phosphorsäuren. Simon Arthur, Stölzer Claus), Chem. Ber., 1956, **89**, № 10, 2253—2268 (нем.)

Пентаэтилтрифосфат $(RO)_2P(O)OP(O)(OR)OP(O)$-$(OR)_2$ (**I**) (R здесь и далее C_2H_5) получен из $ROPOCl_2$ (**II**), $(RO)_2POOH$ (**III**) и C_5H_5N (**IV**) или R_2POCl (**V**), $ROPO(OH)_2$ (**VI**) и **IV**. Пентафенилтрифосфат (**Ia**) получен из $C_6H_5OPOCl_2$ (**IIa**) и $(C_6H_5O)_2POOH$ (**IIIa**) в присутствии **IV** или без него. Наличие POP-связей в **I** подтверждено ИК-спектрами. К р-ру 97 ммолей **II** и 195 ммолей **III** в 150 *мл* эфира или C_6H_6 добавляют при охлаждении до 2—8° и сильном перемешивании 197 ммолей **IV** в эфире или C_6H_6, через 30 мин. (0°) и 60 мин. (35°) из фильтрата удаляют р-ритель в вакууме, в остатке — **I** в виде желтоватого масла. При кипячении 1 *г* **I** с 25 *мл* воды 6 час. образуется **III**, **VI** и $((RO)(OH)P(O))_2O$, разделенные в виде Ba-солей. Приведены также результаты гидролиза **I** при кипячении 60 и 150 мин. Из **I** и карбоната гуанидина получена соль $(RO)_2P(O)\overset{-\;\;+}{ONH_2}=C(NH_2)NH_2$, т. пл. 225—226°. При перегонке **I** при 0,6 *мм* выделены $(RO)_3PO$, $((RO)_2RO)_2O$ и $ROPO_2$. **I** получен также из 158 ммолей **V**, 79 ммолей **VI** и 161 ммоля **IV**. **Ia** получен из 48 ммолей **IIa**, 96 ммолей **IIIa** и 99 ммолей **IV** в C_6H_6. После добавления **IV** через 30 мин. (6°), 60 мин. (~20°) и 60 мин. (35—40°) выделяют **Ia**, т. кип. 320—350°/12 *мм*. **Ia** получен также нагреванием (~100°) 48 ммолей **IIa** и 96 ммолей **IIIa** 5 час. и 6 час. при 100° в вакууме. **Ia** с избытком анилина (**VII**) в C_6H_6 или без р-рителя при нагревании образуют $(C_6H_5O)_2PONHC_6H_5$ и соль **VII** и **IIIa**. При действии NH_3 на **Ia** в описанных условиях (РЖХим, 1954, 21659) образуется $(C_6H_5O)_2PONH_2$ и соль NH_3 и **IIIa**. **Ia** влагой воздуха гидролизуется до **IIIa**. В. Г.

71696. Аддукты щелочного металла и фосфоробензола. Рисор, Райт (Phosphorobenzene-alkali metal adducts. Reesor J. W. B., Wright George F.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 385—387 (англ.)

Из $C_6H_5P{=}PC_6H_5$ (**I**) в форме мономера, димера и полимера при действии Na в 2,5-диоксагексане (**II**) образуется динатриевый аддукт (**III**), из которого р-цией с CH_3Cl получен $(C_6H_5(CH_3)P—)_2$ (**IV**), а при р-ции с C_6H_5COCl получен $(C_6H_5CO(C_6H_5)P—)_2$ (**V**). При хлорировании **V** и гидролизе продуктов р-ции получают C_6H_5COOH (**VI**) и $C_6H_5P(O)(OH)_2$ (**VII**). Для получения мономера **I** к 61 ммолю $C_6H_5PCl_2$ в 30 *мл* эфира при 0—5° добавляют 32 ммоля $LiAlH_4$ в 10 *мл* эфира, перемешивают 12 час. при 25°, неочищ. продукт р-ции растворяют в CS_2 (10 *мл* на 1 *г*), через 2 часа (~20°) к фильтрату добавляют 20 *мл* абс. спирта и медленно кристаллизуют при 25°, выход мономера **I** 23%, т. пл. 154,5—156°. Для получения димера **I**, полученный по описанному методу (Weil и др., Helv. chim. acta, 1952, **35**, 616), растворяют в CS_2 и прибавляют спирт, выход димера 7%, т. пл. 188—192°; при этом отделяют полимер **I**, т. пл. 252—256°, не растворим в органич. р-рителях. При нагревании димера 20 мин. при 195° в N_2 образуется мономер **I**. При нагревании полимера 10 мин. при 200—280° также образуется мономер, выход 47%. Из 0,01 моля мономера **I** или же эквивалентного кол-ва димера или полимера с избытком Na в 40 *мл* **II** в N_2 выделяют через 3—4 дня **III**, при обработке которого CH_3Cl (20 мин., 0—5°) получен **IV**, выход 83%, т. пл. 75—77° (из петр. эф.). Из р-ра **IV** в петр. эфире через 48 час. на воздухе получен $C_6H_5(CH_3)P$-$(O)OH$. К суспензии **III** (из 5 ммоля мономера **I**) в 40 *мл* **II** прибавляют 10 ммоля C_6H_5COCl в 5 *мл* **II** при 0—5°, выход **V** 95%, т. пл. 117—117,5° (из CH_3OH). Из **V** в CCl_4 при действии Cl_2 при 20—25° и добавлении воды получены **VI**, выход 87%, и **VII**, выход 91%.

С. Иоффе

71697. Эфиры и соли холина и некоторых фосфорорганических кислот. Жан (Esters et sels de la choline et de quelques acides dérivés du phosphore. Jean Henri), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 783—786 (франц.)

Синтезирован ряд P-содержащих солей и эфиров холина. К р-ру 1 моля $BrCH_2CH_2OH$ в 100 *мл* CCl_4 прибавляют понемногу при перемешивании 1 моль $POCl_3$, через 1 час нагревают 5 час. при 60—65°, выделен $BrCH_2CH_2OPOCl_2$ (**I**), выход 41%, т. кип. 70—71°/2 *мм*. Взаимодействием 0,4 моля анилина с 0,1 моля **I** в C_6H_6 при < 40° получен $BrCH_2CH_2OPO$-$(NHC_6H_5)_2 \cdot C_2H_5OH$ (**II**), выход 60%, т. пл. 81° (из сп.). После нагревания 24 часа в вакууме при 65° **II** превращается в $BrCH_2CH_2OPO(NHC_6H_5)_2$ (**III**), т. пл. 106,5—107°. 0,02 моля **III** в 20 *мл* толуола (—15°) и 0,04 моля $N(CH_3)_3$ в ампуле нагревают несколько дней при 40°, обрабатывают CH_3OH и осаждают эфиром $(C_6H_5NH)_2POOCH_2CH_2N(CH_3)_3Br$ (**IIIa**), выход 88%, т. пл. 144—145°. К охлажд. р-ру $(CH_3)_2NCH_2CH_2$-ONa (**IV**) (из 9,1 *г* $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ (**V**) и Na) в петр. эфире прибавляют 11,1 *г* $(CH_3)_2POCl$ (**VI**) в 25 *мл* C_6H_6, смесь нагревают 1,5 часа при 65°, из фильтрата выделен $(CH_3)_2NCH_2CH_2OPO(CH_3)_2$, выход 64%, т. кип. 78—82°/3 *мм*, $n^{13}D$ 1,4509, *n*-толуолсульфометилат (ТСМ), т. пл. 94—99° в запаянном капилляре. Аналогично из **IV** и $POCl_3$ синтезирован $PO(OCH_2CH_2$-$N(CH_3)_2)_3$, выход 39%, т. кип. 97—107/0,04 *мм*, $n^{25}D$ 1,4469; ТСМ, т. пл. 159°. Сходным образом взаимодействием CH_3ONa с **VI** или CH_3POCl_2 (**VII**) получены соответственно $CH_3OP(O)(CH_3)_2$ (**VIII**) (выход 81%, т. кип. 65—66°/10 *мм*, $n^{12}D$ 1,4350, соль с **V**, т. пл. 112,5°) и $(CH_3O)_2OPCH_3$, выход 57%, т. кип. 67°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4113, соль с **V**, т. пл. 73°. К охлажд. **IV** в C_6H_6 (из 15 *г* **V** и $NaNH_2$) прибавляют 9,3 *г* **VII** в 30 *мл* C_6H_6, смесь кипятят 45 мин., выделен $CH_3PO(OCH_2$-$CH_2N(CH_3)_2)_2$, выход 50%, т. кип. 78—80°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,4450; ТСМ, т. пл. 120—122°. Нагреванием в запаянных трубках в N_2 синтезированы также (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C в запаянном капиляре): соль $OP(OCH_3)_3$ с **V**, 93, 60,5; ТСМ **V**, 91, 99—100; соль **VIII** с $N(CH_3)_3$, 96, 192—193. Полученные четвертичные аммониевые соли за исключением **IIIa** обладают при малой токсичности заметным действием на сердечно-сосудистую систему.

Ф. Величко

71698. Феноксиметилфосфиновые кислоты и ионообменные смолы из них. Уолш, Бек, Той (Phenoxymethylphosphonic acids and phosphonic acid ion-exchange resins. Walsh Edward N., Beck Thomas M., Toy A. D. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4455—4458 (англ.)

$ArOCH_2PO_3H_2$ (**I**), полученные взаимодействием ArONa с $ClCH_2PO_3Na_2$ (**II**), образуют с формальдегидом в щел. среде нерастворимые ионообменные смолы (ИС). Сродство этих ИС к различным ионам падает в ряду $H^+ > Ca^{2+} > Cu(NH_3)_2^{2+} > Mg^{2+} >$ $> Cu^{2+} > NH_4^+ > Na^+$. Получены следующие **I** (указаны заместитель в бензольном ядре, выход в *г* из

XUM

0,4 моля **II**, т. пл. в °C): H, 65,4, 141—142; 2-CH_3, 73,5, 157—158; 3-CH_3, 80,2, 115—117; 4-$(CH_3)_3C$, 68, 132—134; 4-Br, 84, 166—168; 4-Cl, 76,2, 156—157; 2,4-Cl_2, 73,7, 141—142; 2,4,5-Cl_3, 89,9, 175—178. Нагревают при 140—150° 5 час. смесь 0,4 моля **II**, 200 *г* ArOH и 16 *г* NaOH, вымывают спиртом непрореагировавшие ArOH и ArONa, остаток обрабатывают 200 *мл* конц. HCl и извлекают **I** эфиром. Из **I** ($Ar = C_6H_5$) нагреванием с PCl_5 получен с выходом 20% $C_6H_5OCH_2POCl_2$, т. кип. 120—130°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5470. Для получения ИС кипятят водн. р-р **I** с 37%-ным формалином (**III**) 0,3—4 часа, отгоняют воду (до 110° в реакционной массе) и остаток запекают 3—24 часа при 140°. ИС получены также щел. конденсацией ди-Na-соли **I** с **III**, подкислением смеси конц. HCl и запеканием при 140° извлеченной эфиром смолы. При конденсации **I** с **III** и фенолом или меламином образуются сетчатые полимеры (СП), также обладающие ионообменными свойствами. Приведены кривые титрования ИС и СП, а также сводка проведенных ионообменных р-ций.

Ф. Величко

71699. **Синтез и свойства бариевой соли S-*н*-бутилтиофосфата. Виланд, Ламберт** (Synthese und Eigenschaften des Barium-S-*n*-butylthiophosphats. Wieland Theodor, Lambert Rudolf), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2476—2482 (нем.)

Описано получение $RSP(O)O_2Ba$ (**I**) (R здесь и далее — *н*-бутил) в кристаллич. виде. **I** устойчива в щел. среде, в кислой среде образуется H_3PO_3. Осуществлено фосфорилирование спиртов в нейтр. среде в присутствии йода с образованием $R'OPO_3H_2$ (**II**). Обсуждается механизм этой р-ции. Смешивают 0,05 моля $POCl_3$, 0,05 моля RSH и 5 *мл* C_5H_5N при —10°, фильтрат обрабатывают р-ром 12 *г* NaOH в 200 *мл* воды, прибавляют магнезиальную смесь и затем к фильтрату добавляют р-р 24 *г* $Ba(CH_3COO)_2$ в 60 *мл* воды и спирт, выход **I**, содержащего 0,5 моля спирта, 21%. **I** при кипячении 7 мин. с 1 н. HCl гидролизуется на 94%. К смеси 3 *мг* **I** и 0,2 *мл* CH_3OH, C_2H_5OH, ROH, *втор*-C_4H_9OH, *н*-$C_8H_{17}OH$ или C_6H_5OH добавляют безводн. HCOOH, через 7 час. соответствующий **II** очищают хроматографированием. С *трет*-C_4H_9OH и *втор*-$C_8H_{17}OH$ р-ция не идет. **I** в $HCONH_2$ с HCOOH фосфорилирует глюкозу и аденозин. Из **I** и CH_3COOH получен ацетилфосфат. $RSP(O)[O^{-}N^{+}(CH_3)_4]_2$ (**III**) получен добавлением Ag_2SO_4 к $(CH_3)_4NCl$ в водн. р-ре и смешением фильтрата с 1 *экв* **I** в водн. р-ре. К р-ру 3 *мг* **IV** в 3 *мл* CH_3OH, C_2H_5OH, ROH, *трет*-C_4H_9OH добавляют р-р йода до появления окраски и выделяют соответствующий **II**. Аналогично фосфорилируется глюкоза в 6-фосфат.

В. Гиляров

71700. **Эфиры *симм*-триазинтрифосфиновой кислоты. Моррисон** (*sym*-Triazinetriphosphonic acid esters. Morrison D. C.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 444 (англ.)

Хлористый циануր реагирует с 3 молями триалкилфосфита при 50—60° (15 мин., затем 1 час при ~20°), образуя эфиры *симм*-триазинтрифосфиновой к-ты с $(RO)_2OP$-группировкой (**I**), выделяемые экстракцией петр. эфиром. Получены следующие **I** (указаны *R*, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, 89,4, 123—124,5; C_2H_5, 98,9, 94—95; $ClCH_2CH_2$, 76,1, 51,5—54; **I** (R = *н*-C_3H_7), масло.

Ф. Величко

71701. **Синтез некоторых органических арсонитов и арсонатов. Уэрбел, Досон, Хутон, Далби** (Synthesis of some organic arsonites and arsonates. Werbel Leslie M., Dawson Thomas P., Hooton John P., Dalbey Theodore E.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 452—454 (англ.)

К р-ру 1 моля ROH и 1 моля $(C_2H_5)_3N$ в 400 *мл* гексана прибавляют по каплям при 40—50° р-р $R'AsCl_2$ в 200 *мл* гексана, охлаждают, из фильтрата выделены следующие $R'As(OR)_2$ (**I**) (указаны R′, R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): CH_3, C_6H_{11}, 78, 120/0,01, 1,5005, 1,182; CH_3, *изо*-C_3H_7 (**Ia**), 62, 160/760, 1,4374, 1,008; $ClCH{=}CH$, C_6H_{11}, 35,9, 102/0,005, 1,5221, 1,250; *o*-$NO_2C_6H_4$, *изо*-C_3H_7, 14,6, 94/0,04, —, —. К 0,11 моля SeO_2 в 400 *мл* кипящего бензола прибавляют по каплям 0,1 моля **Ia**, спустя 2 часа из фильтрата выделен $(изо\text{-}C_3H_7O)_2(O)AsCH_3$, выход 83%, т. кип. 82°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4420, d_4^{25} 1,2133. Кипятят 24 часа эквимолярные кол-ва $CH_3As(O)(OAg)_2$ и C_4H_9J в C_6H_6, из фильтрата выделен $CH_3As(O)(o\text{-}C_4H_9)_2$, выход 49%, т. кип. 105°/2 *мм*. По этому методу продукт р-ции получается более чистым, чем при окислении **I** SeO_2. Все операции по выделению продуктов р-ции ведут в N_2. Не удалось получить $CH_3As(O)Cl_2$ окислением CH_3AsCl_2 серным ангидридом или SO_2Cl_2.

Ф. Величко

71702. **Диметаллические аддукты арсенобензола. Рисор, Райт** (Arsenobenzene-dimetal adducts. Reesor J. W. B., Wright George F.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 382—385 (англ.)

Арсенобензол (**I**) в 2,5-диоксагексане (**II**) присоединяет Na с образованием $(C_6H_5AsNa)_2$ (**III**). При алкилировании **III** действием CH_3Cl или $(CH_3)_2SO_4$ образуется $(C_6H_5AsCH_3)_2$ (**IV**). При дальнейшем действии Na на **III** образуется тетраметаллич. аддукт (**V**) или вернее $C_6H_5AsNa_2$. По-видимому, имеет место равновесие: **I** + **V** ⇄ **III**. При действии CH_3Cl на **V** образуется $C_6H_5As(CH_3)_2$. Взаимодействие **III** или **V** с CO_2 приводит к $C_6H_5AsH_2$ и **I**. 0,2 моля $C_6H_5AsO_3H_2$ (**VI**) в 200 *мл* абс. спирта нагревают при 50—60° с 0,6 моля 50%-ной H_3PO_2, через 5—6 час. отделяют **I**, выход 64%, т. пл. 204—208° (из C_6H_5Cl). Из 0,01 моля **I** в 40 *мл* **II** и Na получают **III**, выход 82%. Действием CH_3Cl при 0—5° и добавлением через 15 мин. 20 *мл* воды получен **IV**, выход 87%, т. пл. 81,5—82° (из петр. эф.). Из **III** при пропускании 30 мин. CO_2 при 0—5° получают после добавления воды **I** с выходом 71%, а из фильтрата после стояния на воздухе 12 час. получают **VII**. Для получения **V** проводят р-цию с Na в течение 5 дней. При действии на **V** CH_3Cl при 0—5°, прибавлении 30 *мл* воды и добавке к дистиллату (т. кип. 25°/10 *мм*) 5 *г* CH_3Br образуется $C_6H_5As(CH_3)_3Br$, выход 75%, т. пл. 283—284° (из сп.). При действии на **V** CO_2 и разложении продукта р-ции водой выделен **V** с выходом 21%. К **V** (из 9 ммолей **I**) добавляют 9 ммолей **I**, через 23 часа обрабатывают CH_3Cl, выход **IV** 74%. Из **V** (из 2,9 ммоля **I**) и 5,7 ммоля **I** после обработки 4,5 ммоля $(CH_3)_2SO_4$ получен **IV** с выходом 60%. Из 1,9 ммоля $C_6H_5(CH_3)$-AsO_2H (**VII**) и 10 ммолей 50%-ного H_3PO_2 получен **IV** с выходом 63%. При окислении на воздухе **IV** в смеси 20 *мл* петр. эфира и 10 *мл* воды выход **VII** 60%.

С. Иоффе

71703. **Перфторакрилонитрил и его производные. Ла-Зерт, Рауш, Кошар, Парк, Перлсон, Лачер** (Perfluoroacrylonitrile and its derivatives, LaZerte J. D., Rausch D. A., Koshar K. I., Park I. D., Pearlson W. H., Lacher J. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5639—5641 (англ.)

Синтезирован очень реакционноспособный $CF_2{=}CF$-CN (**I**), при гидролизе которого образуется $CHF(COOH)_2$ (**II**), а не $CF_2{=}CFCOOH$. 0,5 моля CF_2Cl-CFClJ (**III**) и 0,55 моля этилена в автоклаве через 15 мин. нагревают 4 часа при 210°, получен CF_2ClCF-$ClCH_2CH_2J$ (**IV**), выход 94%, т. кип. 65,1°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4720, d_4^{20} 1,990. 0,47 моля **IV** медленно добавляют при 0° к р-ру 1 моля KOH в 500 *мл* спирта при энергичном перемешивании. Через 2 часа после обычной обработки получен $CF_2ClCFClCH{=}CH_2$ (**V**), выход 91%, т. кип. 44,8°/238 *мм*, $n^{20}D$ 1,3769, d_4^{20} 1,348.

ХИМ

Окислением 56 ммолей **V** при 60° 15%-ным р-ром $KMnO_4$ (30 *г*) получена $CF_2ClCFClCOOH$; этиловый эфир, т. кип. 138—139°/630 *мм*, $n^{23}D$ 1,3830; амид (**VI**), т. пл. 90,6—91,1° (возгонка). Дегидратацией и дехлорированием **VI** получен **I**, выход 25%. Из 55 *г* **I** и 16,4 *г* CH_3OH в присутствии 1 *г* $(C_6H_5COO)_2$ (автоклав, 75°, 16 час.) получен CH_3OCF_2CFHCN, выход 24%, т. кип. 32—33°/30 *мм*. При барботировании 0,97 моля **I** через 0,85 моля Br_2 при облучении ИК-лампой получен $CF_2BrCFBrCN$ (**VII**), выход 77%, т. кип. 98—99°/740 *мм*, $n^{25}D$ 1,4102. При нагревании **I** (230°, 72 часа) в присутствии терпена В получен димер **I**, т. кип. 73,5°/634 *мм*, $n^{20}D$ 1,3300, d_4^{20} 1,462. Нагревание 37 ммолей **I** и 50 ммолей $(CH_2{=}CH)_2$ в 10-*мл* трубке (40—50°, 8 час.) приводит к аддукту $C_7H_6NF_3$, выход 88%, т. кип. 137,3°/633,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,3891, d_4^{20} 1,173. Щел. гидролиз **I** (80°, 30 мин.) приводит к почти колич. отщеплению атомов F. Кислотный гидролиз 70%-ной H_2SO_4 в присутствии Cu и гидрохинона (72 часа, 70°) приводит к **II**, выход 45%, т. пл. 135,8—136,5°. К 2,6 *г* 85%-ной H_2SO_4 при 150° прибавляют за 3 часа 22 ммоля **VII**, нагревают еще 8 час., охлаждают, прибавляют 10 *мл* эфира, пропускают 10 мин. NH_3, получен $CF_2BrCFBrCONH_2$ (**VIII**), выход 90%, т. пл. 60,6—61° (возгонка). Дебромированием **VIII** Zn в ацетоне получен $CF_2{=}CFCONH_2$, выход 65%, т. пл. 121,5—121,9° (возгонка). К 4,4 *г* 85%-ной H_2SO_4 прибавляют при 150° за 4 часа 39 ммолей **VII**, нагревают еще 2 часа, после обычной обработки выделена $CF_2BrCFBrCOOH$, выход 30%, т. кип. 72—73°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4458, d_4^{20} 2,191; этиловый эфир (**IX**), т. кип. 81—84°/18—19 *мм*, $n^{25}D$ 1,426; $CF_2BrCFBrCOOCH_2C_3F_7$, т. кип. 72—73°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,3676—1,3680. 75 ммолей **IX** обрабатывались 0,12 моля Zn в спирте, получен $CF_2{=}CFCOOC_2H_5$, выход 52%, т. кип. 100—100,5°/750 *мм*, $n^{25}D$ 1,3615—1,3619. Аналогично получен $CF_2{=}CFCOOCH_2C_3F_7$, выход 71%, т. кип. 61—61,5°/50 *мм*, $n^{25}D$ 1,3189. Р. Стерлин

71704 К. Ацетиленовые соединения в органическом синтезе. Рафейел (Acetylenic compounds in organic synthesis. Raphael Ralph. London, Butterworth's Scient. Publ., 1955, xii, 219 pp., ill., tab., 30) (англ.)

71705 К. Техника органической химии. Т. 3. Часть 2. Лабораторная техника. Изд. 2-е доп. и расшир. Ред. **Вейсбергер** (Technique of organic chemistry. Vol. 3. Part 2. Laboratory engineering. 2nd. compl. rev. and augm. ed. Ed. Weissberger Arnold. New York — London, Interscience, 1957, ix, 391 pp., ill., 64 sh.) (англ.)

71706 К. Элементарная практическая органическая химия. Часть I. Получение в малых количествах. Вогел (Elementary practical organic chemisty. Part I. Small scale preparations. Vogel Arthur Israel. London, Longmans, Green, 1957, 21 sh., xv, 347, xiv pp., ill., 21 sh.) (англ.)

71707 К. Оксин и его производные. Т. 3. Производные оксина. Часть 1. Т. 4. Производные оксина. Часть 2. Холлингсхед (Oxine and its derivatives. Hollingshead Reginald George William. London, Butterworth's Scient. Publs, 1956. Vol. 3. Derivatives of oxine, part 1. v, 617—896, 16 pp., ill. Vol. 4. Derivatives of oxine, part 2. v, 897—1211, 41 pp., ill., 42 sh.) (англ.)
См. РЖХим, 1955, 26277.

71708 Д. Каталитический гидрогенолиз гомологов фурана. Бельский И. Ф. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1957

71709 Д. Синтез гексагидро-(3,4 : 3',4')-фурофурановой системы — основного ядра природных резинолов. Галстухова Н. Б. Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. н.-и. хим.-фармацевт. ин-т, М., 1957

71710 Д. Синтез и исследование этилениминопиримидинов. Попова З. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

71711 Д. Исследования в области химии феназина. Серебряный С. Б. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т орган. химии АН УССР, Киев, 1957

См. также разделы *Промышленный органический синтез* и *Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** Соединения алифатич. 71452, 71453, 71468, 71498; 24232Бх; алициклич. 71448, 71449, 71464; ароматич. 70897, 70898, 70900, 71451, 71495, 72744, 72748, 72789; гетероциклич. 70892, 70893, 71147, 71458, 71472, 71824; 24116Бх; элементоорганич. 71281, 71347, 71358, 72917; с мечеными атомами 24116Бх, 24257Бх, 24390Бх

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

71712. Влияние солей щелочных металлов на скорость мутаротации глюкозы. Николль, Вейсбух (L'action des sels des métaux alcalins sur la vitesse de mutarotation du glucose. Nicolle Jacques, Weisbuch Feiga), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 15, 2046—2047 (франц.)

В продолжение предыдущих работ (см. РЖХим, 1956, 25535; 1957, 37201, 40658) показано, что в присутствии солей щел. металлов скорость мутаротации глюкозы замедляется в 1,5—2,5 раза. Соли щел.-зем. металлов на скорость мутаротации не влияют. Г. Балуева

71713. Синтез 6-фосфата глюкозы. I. Изучение механизма образования полисахаридов. Часть 20. Иноуэ, Онодэра, Ито (Glucose-6-Phosphate の合成. 其の1. 多糖類集成機構に關する研究. 第 20 報. 井上吉之, 小野寺幸之進, 伊藤達郎), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, **30**, № 1, 59—62 (японск.; рез. англ.)

6-фосфат глюкозы (I) синтезирован из глюкозы и тетрафосфорной к-ты по методу Seegmiller u Horecker J. Biol. Chem., 1951, 192, **175**), а также комбинированным действием фосфорилазы картофеля и фосфороглюкомутазы бобов (ФБ). Условия р-ции: 0,05 моля неорганич. фосфата, 1% растворимого крахмала, 0,005 моля $MgCl_2$, pH 7,5, т-ра 30°. Установлено, что синтетич. **I** очищается труднее, чем ферментативный препарат. **I** под воздействием ФБ частично превращается в 1-фосфат глюкозы, что может быть использовано для идентификации **I**. Г. Челпанова

71714. 1-фосфат D-ксилозы. Антия, Уотсон (D xylose-1-phosphate. Antia N. J., Watson R. W.), Chemistry and Industry, 1956, № 41, 1143 (англ.)

При действии $Ag(C_6H_5)_2PO_4$ на 1-бромтриацетил-D ксилозу получают 1-фосфат-α-D-ксилопиранозы (I-α), идентичный с известным продуктом (Hassid, J. Amer. Chem. Soc., 1946, **68**, 2135). В противоположнсеть производным глюкозы, тот же I-α, а не I-β получают и с $Ag(C_6H_5CH_2)_2PO_4$, что можно объяснить отсутствием CH_2OH-группы, связанной с $C_{(5)}$. Частичное образование лабильной I-β не исключается. Стабилизация β-форм 1-фосфатов гексоз может происходить за счет образования водородной связи между OH-группой у $C_{(6)}$ и фосфатной группой. В. Зеленкова

71715. Карбоновые эфиры D-рибозы. Баркер, Гиллам, Спурс (Carbonate esters of D-ribose.

Barker G. R., Gillam I. C., Spoors J. W.), Chemistry and Industry, 1956, № 44, 1312 (англ.)

Для получения карбоновых эфиров D-рибозы авторы применили следующий метод. В результате конденсации рибозы с $ClCOOCH_3$ в присутствии NaOH получена 2:3-карбонил-1,5-диметоксикарбонил-D-рибоза (I). α- и β-формы I превращены в 2:3-карбонил-5-метоксикарбонил-D-рибофуранозилхлориды, которые при действии CH_3OH и Ag_2CO_3 образовали после гидролиза главным образом α-D-метилрибофуранозид. Сиропообразный 2:3-карбонил-5-метоксикарбонил-D-фуранозилбромид легко превращается в кристаллич. в-во, предположительно 1:5-ортоэфир. Аналогично получены циклич. и алициклич. карбонаты метилрибофуранозида и метилрибопиранозида. Л. Михайлова

71716. Синтез этил-3-ацетил-5-бензоил-2-дезокси-D-рибозида. Йокояма, Фудзихара, Сато (3-Acetyl-5-benzoyl-ethyl-2-desoxy-D-riboside の合成. 横山金一, 藤原一吉, 佐藤徹雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 3, 348 (японск.)

При р-ции 8,1 *г* 2-дезокси-D-рибозы с 15 *мл* *н*-бутилмеркаптана в присутствии 8,1 *мл* конц. HCl (к-та) образуется 17,4 *г* 2-дезокси-D-рибозо-ди-*н*-бутилмеркапталя (I). Бензоилирование 27,15 *г* I в 65 *мл* безводн. C_5H_5N посредством 10,8 *мл* C_6H_5COCl дало 35,8 *г* 5-бензоил-2-дезокси-D-рибозо-ди-*н*-бутилмеркапталя (II). 15,75 *г* II в 100 *мл* абс. спирта обрабатывают 10,5 *г* желтой HgO и 22 *г* $HgCl_2$, получают этил-5-бензоил-2-дезокси-D-рибозид (III), выход 79,6%, т. кип. 140—150°/0,1 *мм*, $[\alpha]^{18}D + 2{,}38°$ (*с* 4,21; хлф.). Ацетилирование 11, 1 *г* III в 30 *мл* C_5H_5N посредством 17,2 *г* $(CH_3CO)_2O$ дало этил-3-ацетил-5-бензоил-2-дезокси-D-рибозид, выход 98,8%, т. кип. 135—155°/0,05 *мм*, $[\alpha]^{17}D + 16{,}48°$ (*с* 4,37; хлф.). Л. Яновская

71717. Упрощенный способ получения *о*-фенилендиаминдигликозидов и реакция обмена между *о*-фенилендиаминдигликозидом и *о*-фенилендиамином. Танабэ (*o*-Phenylenediamine-diglycoside の簡易合成法並びに *o*-Phenylenediamine-diglycoside と *o*-Phenylenediamine との間の交換反應. 田邊良久), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1955, **5**, 54—57 (японск.; рез. англ.)

Разработан упрощенный способ получения *о*-фенилендиаминдигликозидов. Установлено, что из 1 моля *о*-фенилендиамина с 1 молем *о*-фенилендиаминдиглюкозида образуется 2-(D-*арабо*-тетраокси-*н*-бутил)-хиноксалин, т. пл. 192°, $[\alpha]^{21}D$ —165,95° (C_5H_5N (I)), и 2-(D-*глюко*-пентаокси-*н*-амил)-бензимидазол, т. пл. 217° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ +18,34° ~ 20,28° (I). Из *о*-фенилендиаминдигалактозида получают только 2-(D-*галакто*-пентаокси-*н*-амил)-бензимидазол, т. пл. 248—252° (разл.), $[\alpha]^{26}D$ +111,35° (I). Приведены кривые УФ-спектров полученных соединений. Г. Челпанова

71718. N-глюкозаминид. III. Циклические ацетилпроизводные *п*-толуидин-N-(N′-ацетил)-глюкозаминида. Иноуэ, Онодэра, Китаока (N-Glucosaminide の研究. 第3報. *p*-Toluidine-N-(N′-acetyl) glucosaminide の環狀アセチル化物について. 井上吉之, 小野寺幸之進, 北岡正三郎), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку, кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, **29**, № 11, 908—910 (японск.; рез. англ.)

3,1 *г* α-пентаацетилглюкозамина (I-α), 2 *г* *п*-толуидина, 50 *мл* спирта, 0,5 *мл* CH_3COOH (кипячение 2 часа) дают циклич. тетраацетат *п*-толуидин-N-α-(N′-ацетил)-глюкозаминида (II-α), т. пл. 117—118°, $[\alpha]^{16}D + 62°$ (*с* 1; хлф.). Аналогично из I-β получают II-β, т. пл. 174—175°, $[\alpha]^{17}D$ —3° (*с* 2; хлф.). 1 *г* II-β, 10 *мл* C_5H_5N, 8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (50—60°) дают пентаацетилглюкозамин-N-*п*-толуидид, т. пл. 181° (из сп.). Таким образом, при ацетилировании разрывается лактольное кольцо диаминосахаров и образуются соединения с открытой цепью. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 54475. Г. Челпанова

71719. Механизм разложения сахаров. IX. Окисление перйодатом S-содержащих сахаров. Окуи (合硫糖類の過ヨード酸による酸化反應について. 糖類の分解機構の研究. 第9報. 奥井誠一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 10, 1262—1266 (японск.; рез. англ.)

При окислении этил-α-тиоглюкофуранозида HJO_4 (I) образуется $C_2H_5S(O)CH(CHO)OCH(CHO)_2$ и CH_2O и поглощается 3 моля I; дальнейшее окисление дает $C_2H_5S(O_2)CH(CHO)OCH(CHO)_2$. При аналогичном окислении фенил-β-D-тиоглюкопиранозида образуется $C_6H_5SOCH(CHO)OCH(CHO)CH_2OH$ и HCOOH, поглощается 3 моля I; в этом случае окисление у S-атома происходит легче, чем в случае C_2H_5-группы. Дальнейшее окисление дает $C_6H_5S(O_2)CH(CHO)OCH(CHO)$-$CH_2OH$, при этом поглощается 1 моль I. Этилтиоацеталь альдогексозы поглощает 10 молей I, образуя 4 моля HCOOH, 2 моля $C_2H_5SO_2H$ (дальнейшее окисление дает $C_2H_5SO_3H$) и по 1 молю CH_2O и CO_2. У алкилтиоацеталей 2-дезокси-D-глюкозы или N-карбобензилокси-D-глюкозамина связи $C_{(1)} — C_{(2)} — C_{(3)}$ не могут быть разорваны действием I и такие в-ва распадаются на 2 моля HCOOH, 1 моль CH_2O и 1 моль соответствующего сульфона. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 51341.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 12, 8463. K. Kitsuta

71720. Новый дисахарид, полученный при кислотной реверсии-D-галактозы. Тертон, Беббингтон, Диксон, Пачу (New disaccharide from the acid reversion of D-galactose. Turton C. N., Bebbington A., Dixon S., Pacsu E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2565—2567 (англ.)

Оптимальная полимеризация D-галактозы (I) (45 *г*) происходит в 1 *М* р-ре в 37%-ной HCl; при 20° за 48 час. восстановительная способность р-ра падает до 67% начальной величины; р-р нейтрализуют $PbCO_3$ и смесь разделяют на двух угольно-целитовых (2:1) колонках (25×7,5 *см*); на первой адсорбируются трисахарид и высшие полисахариды, на второй — дисахариды (6,7 *г*), последние элюируют 20%-ным спиртом и фракционируют на третьей такой же колонке (р-ритель — 3%-ный сп.). При этом получают 6-α-D-галактопиранозидо-D-галактопиранозу (II), $[\alpha]^{20}D + 149°$ (*с* 0,725; вода), при кислотном гидролизе образует только I (идентифицированную в виде фенилозазона), требует на окисление 6 молей $NaJO_4$, быстро гидролизуется α-галактозидазой (приведен график гидролиза II, мелибиозы и лактозы). II (1 *г*) метилируют до 50,3% OCH_3, полученный сироп (0,78 *г*) гидролизуют 5%-ной HCl при 100° и хроматографией на бумаге (р-ритель: *н*-C_4H_9OH-сп.-вода-NH_4OH) выделяют 2,3,4,6-тетраметил-D-галактозу (III) (225 *мг*; анилид, т. пл. 195—195,5°) и 2,3,4-триметил-D-галактозу (IV) (180 *мг*; анилид, т. пл. 167,5—168,5°). II после окисления Br_2 с последующим метилированием и гидролизом дает III и 2,3,4,5-тетраметил-D-галактоновую к-ту, образующую после окисления HNO_3 (100°, 5 час.) диметиловый эфир 2,3,4,5-тетраметилслизевой к-ты (V), т. пл. 111—112° (из ацетона-эф.-бзн). Окислением и метилированием IV методом Смита (J. Chem. Soc., 1939, 1724) получают V (1,1 *г* из 2 *г* диметилового эфира 2,3,4-триметилслизевой к-ты), т. пл. 111,5—112,5° (из ацетона). II при ацетилировании дает кристаллич. октаацетат, выход 10%, т. пл. 223—227° (из сп.), $[\alpha]^{20}D + 186°$ (*с* 0,5; хлф.), и аморфный продукт (VI), выход 80%, $[\alpha]^{2}/D + 111°$ (*с* 0,5; хлф.), дает положительную р-цию с реактивом Шиффа и щел. р-ром $KMnO_4$, следовательно имеет свободную альдегидную группу. Продукт гидрирования VI (альдегидоацетата) с PtO_2 в лед. CH_3COOH (4 *ат*, 24 часа)

XUM

тоже аморфный, дает отрицательную р-цию с реактивами Фелинга и Шиффа. В. Зеленкова

71721. Исследование моноалкилкарбонатов. XIV. Моноалкилкарбонаты сорбита, маннита и глюкозы. Тамсен XV. Моноалкилкарбонаты сахарозы и лактозы. Смидт, Тамсен (Studies on monoalkyl carbonates. XIV. The monoalkyl carbonates of sorbitol, mannitol and glucose. Thamsen Jørn. XV. The monoalkyl carbonates of sucrose and lactose. Smidt Bertel, Thamsen Jørn), Acta chem. scand., 1956, 10, № 7, 1165—1171, 1172—1176 (англ.)

XIV. Исследована кинетика взаимодействия CO_2 со спиртами — сорбитом, маннитом и глюкозой и NaOH в водн. р-ре (0,03 *M* CO_2, 0,1—0,5 *M* спирта, 0,1 *M* NaOH) при 0° с образованием моноалкилкарбонатов спиртов (МАК) RCO_3^- в кол-ве 20—60%, в зависимости от конц-ии спирта. Найдены константы скоростей р-ций образования МАК и разложения при 0°. Для последней р-ции допускается двухступенчатый процесс: $RCO_3^- = RO^- + CO_2$; $CO_2 + OH^- = HCO_3^-$. Рассчитаны константы равновесия р-ции $RCO_3^- + H_2O = HCO_3^- + ROH$.

XV. По аналогии с предыдущим исследованием определены константы скоростей р-ций образования и разложения моноалкилкарбонатов сахарозы и лактозы. В. Векслер

71722. Дальнейшие наблюдения над окислением тетраацетатом свинца восстанавливающих дисахаридов. Чарлсон, Перлин (Further observations on the lead tetraacetate oxidation of reducing disaccharides. Charlson A. J., Perlin A. S.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 9, 1200—1208 (англ.)

Ранее доказано (РЖХим, 1957, 1009), что положение связи в восстанавливающих дисахаридах может быть легко определено окислением их $Pb(CH_3COO)_4$ (I) по его расходу. Как окислитель I может употребляться для получения из мелибиозы (II) 4-α-D-галактопиранозил-D-эритрозы, а из мальтозы и целлобиозы соответственно 2-α- и 2-β-D-глюкопиранозил-D-эритрозы, которые идентифицируют получением соответствующих спиртов: 2-α (III) и 2-β-D-глюкопиранозил-D-эритрита (IV) и 4-α-D-галактопиранозил-D-эритрита (V). Способность полиола окисляться более быстро, чем глюкозид, показана на деградации IV до 2-β-D-глюкопиранозил-L-глицеринового альдегида, который был восстановлен до 2-β-D-глюкопиранозилглицерина. К р-ру 1,8 *г* гидрата II в 450 *мл* CH_3COOH (VI), содержащей 8 *мл* воды, прибавляют 4,8 *г* I, через 6 мин. проба с KJ-крахмалом отрицательна, приливают р-р 0,5 *г* щавелевой к-ты в 5 *мл* VI, фильтруют, упаривают, вод. р-р деионизируют и восстанавливают 0,4 *г* $NaBH_4$, выход V 0,9 *г*, т. пл. 133° (из CH_3OH-сп.), $[\alpha]^{25} D + 134°$ (*c* 2; вода): Аналогично получены III, т. пл. 147—148° (из CH_3OH-сп.), $[\alpha] D + 130°$ (*c* 1,8; вода); гептаацетат III, т. пл. 97—98° (из сп.), $[\alpha] D + 105°$ (*c* 1,2 хлф.); IV, т. пл. 185—187° (из водн. CH_3OH), $[\alpha] D - 17°$ (*c* 2,0; вода); гептаацетат IV, т. пл. 116° (из сп.), $[\alpha] D - 1,4°$ (*c* 1,6; хлф.). К. Уткина

71723. Кристаллическая фукозидо-лактоза. Кун, Баэр, Гауэ (Kristallisierte Fucosido-lactose. Kuhn Richard, Baer Hans Helmut, Gauhe Adeline), Chem. Ber., 1956, 89, № 11, 2513 (нем.)

Фукозидо-лактоза, выделенная из женского молока (РЖХим, 1956, 22530), получена в кристаллич. состоянии в виде α-формы, т. пл. 230—231° (разл., из 75%-ного CH_3OH + абс. сп.), $[\alpha]^{21} D - 53,5° \rightarrow - 57,5°$. В. Векслер

71724. Химический синтез. Хак, Уилан (Chemical synthesis. Haq S., Whelan W. J.), Nature, 1956, 178, № 4544, 1222—1223 (англ.)

Полимеризацией ангидрида Бригля (1 : 2-ангидро-3,4,6-триацетил-α-D-глюкопираноза) (I) при 118° в течение недели с последующим дезацетилированием получена, выделенная в виде фенилгидразона на бумажной хроматограмме, 2-(α-D-глюкопиранозил)-D-глюкоза (II), $[\alpha] D + 140°$ (*c* 0,06), $\lambda_{макс}$ 840 *см*$^{-1}$. Образование дисахаридов объясняется ограниченно-цепной р-цией, вызываемой следами воды, которая частично превращает I в 3,4,6-триацетил-α-D-глюкопиранозу, реагирующую далее с I. Для II предложено сохранить название койибиозы. В. Зеленкова

71725. Наблюдения над кислотным гидролизом галактогена. Сообщение III. Доказательство связи β-D -1,3 в качестве главной в цепи три- и пентасахаридов. Май, Вейнланд. Сообщение IV. Расчет удельного вращения галактогена на основе вращений различно связанных единиц галактозы. Вейнланд (Beobachtungen bei der Säurehydrolyse des Galaktogens. III. Mitteilung: Nachweis der β-D -1-3-Bindung als Hauptkettenbindung in Tri- und Pentasacchariden. May F., Weinland H. IV. Mitteilung: Berechnung der spezif. Drehung des Galaktogens aus den Drehungsbeiträgen der verschieden gebundenen Galaktosen. Weinland H.), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1956, 305, № 4—6, 207—218, 219—223 (нем.)

III. При неполном расщеплении галактогена (I) неорганич. к-тами обнаружены методом электрофореза на бумаге кроме дисахаридов, указанных ранее (см. сообщение II, РЖХим, 1957, реф. 54474), две электронейтр. зоны три-(II) и пентасахарида (III) и одна зона вблизи анодной линии старта (эфиры H_3PO_4); II, т. пл. 115—120° (нерезко), $[\alpha]D$ +39,0 ± 2°; III, $[\alpha]D$ +23,9 ± 0,8; оба имеют разветвленные полисахаридные цепи. При дальнейшем гидролизе II и III получаются дисахариды с β-галактозидной связью. Таким образом, главная связь в цепи II и III, а следовательно, и I является β-D-1,3-связь.

IV. Найденное уд. вращение I вычислено на основе его мол. веса, определяемого по содержанию P и уд. вращения, связанных в главных и боковых цепях единиц D и L-галактозы. М. Щербачева

71726. Получение тетразоловых производных полисахаридов. Мештер, Моцар (Preparation of tetrazolium derivatives of polysaccharides. Mester L., Móczár E.), Chemistry and Industry, 1956, № 32, 848—849 (англ.)

Предварительное сообщение о превращении формазанов полисахаридов (ПС) (РЖХим, 1957, 27087) в тетразоловые соединения (ТАС) посредством окисления N-бромсукцинимидом. Формазаны растворимых ПС образуют растворимые ТАС; нерастворимые ТАС получаются из нерастворимых ПС. Аскорбиновая к-та в щел. среде восстанавливает ТАС в формазаны. И. Лишанский

71727. Окисление N-глюкозидов перйодатом. VII. Кавасиро (N-glucosideの過沃度酸々化に就いて. 第7報. 川城巖), 薬學雑誌, Якагаку дзасси, J. Pharmac Soc. Japan, 1956, 76, № 1, 70—73 (японск.; рез. англ.)

45 *мл* абс. CH_3OH при 0° насыщают NH_3. В р-ре суспендируют 4,1 *г* 2,3,4,6-тетраацетата N-метиланилин-N-глюкозида (I) и оставляют на 12 час. при 20° для получения прозрачного р-ра. Р-р упаривают и сушат в вакууме. Остаток дает в воде чистый р-р. Значения $[\alpha]D$ р-ра через 0, 25 и 46 час.: —39, —33, —30°; через 48 час. р-р мутнеет. Скорость гидролиза I составляет ~ 10% в день. 0,5 *мл* CH_3OH, насыщ. NH_3, и 48,3 *мг* 2,3,4,6-тетраацетата *n*-нитро-N-метиланилин-N-глюкозида (II) выдерживают 12 час.; р-р упаривают в вакууме. Остаточный сироп доливают до 100 *мл* водой и 60 *мл* 0,3%-ного KJO_4. Даны поглощение KJO_4 в молях через 20 мин., 1, 2,5, 18 и 45 час.: 0,85, 2,42, 4,57, 4,90, 5,01. Скорость гидролиза II составляет: 8,4% (24 ча-

ХИМ

са), тогда как с HCOOH $5 \cdot 10^{-4}$ моля/100 *мл* — 55% (20 час.). Аналогично оставляют стоять *п*-нитро-N-метиланилин-N-глюкозид (III) в 0,1 н. $Pb(OCOCH_3)_4$ (IV) и лед. CH_3COOH. Дано поглощение IV в молях за 2, 20, 49 и 75 час.: 0,62, 3,2, 5,4, 6,6. В таблице дано поглощение HJO_4 в молях III в буферном р-ре pH 7,0—7,2 (V) и 50% C_2H_5OH (VI) после стояния 0,5, 1, 1,5, 2,5 и 4 часа: в V — 1,15, 2,04, 2,68, 3,41 и 4,00; в VI: 0,36, 0,82, 1,32, 2,10 и 2,92. 10 *г* *п*-нитро-N-метиланилин-N-3-метилглюкозида (VII) в 35 *мл* C_5H_5N при 0° обрабатывают 35 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 12 час. затем нагревают (100°, 30 мин.), упаривают и выливают в ледяную воду. Сироп выдерживают в CH_3OH и получают 2,4,6-триацетат VII (VIII), выход 8 *г*, т. пл. 116—117°. Выход тетраацетата из VIII значительно ниже: получают лишь следы игл. В таблице дано время (в час.) и поглощение HJO_4 (в молях) 3,4,6-триацетатом пиперидин-N-глюкозида (IX) и 3,4,6-триацетатом глюкозы (X); для IX: 2, 0,7; 5, 0,73; 22, 0,89. Для X: 0,5, 0,57; 1,5, 0,81; 2, 0,88. 200 *мг* IX в 50 *мл* воды pH 5 выдерживают определенное время и экстрагируют р-р $CHCl_3$, получают IX, т. пл. 125°. Степень гидролиза IX за 5 час. составляет 75% и за 9 час. 85%. На основании этих фактов сделан вывод, что определение строения лактольного кольца в ариламин-N-глюкозидах путем окисления HJO_4 невозможно. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 54478.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 18, 12863. K. Kitsuta

71728. К определению структуры O- и N-гликозидов. Висконтини, Хюрцелер-Юккер (Beitrag zur Struktur-Ermittlung von O- und N-Glykosiden. Viscontini M., Hürzeler-Jucker E.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 6, 1620—1631 (нем.)

По стереохим. сходству продуктов окисления $NaJO_4$ четвертичные соли различных N′-гликозидов амида никотиновой к-ты (I — амид) (связь у атома N пиридина) делятся на α- и β-формы. К α-ряду относят бромиды N′-D-глюкозидоникотиниламида (II), ([α] *D* + 28,1°), N′-D-ксилозидоникотиниламида ([α] *D* — 44°) и N′-L-арабинозидоникотиниламида ([α] *D* + 47,8°), к β-ряду — хлорид N′-D-рибофуранозидоникотиниламида ([α] *D*+49°) (III), бромиды N′-D-рибопиранозидо-([α] *D* + 1°) и N′-D-ксилозидоникотиниламида ([α] *D* + 4,2°). Справедливость такого деления подтверждена выделением нестабильного бромида N′-α-D-глюкозидоникотиниламида (IV) ([α] *D* + 47°), который относят к β-ряду. Все соединения α-ряда окисляются $NaJO_4$ легко и быстро, β-ряда — медленно. Одновременно проведено окисление α- и β-форм O-гликозидов: метилглюкозидов, -ксилозидов и -галактозидов. В скоростях их окисления наблюдается та же закономерность, что и у N-гликозидов, за исключением галактозидов, у которых быстрее окисляется β-форма. Различие в реакционной способности объясняется различием в конформации гликозидов, так как промежуточная р-ция образования циклич. эфиров с HJO_4 протекает легко с *цис*-расположенными или вицинальными *Э*- и *П*-группами. Это подтверждается чрезвычайной медленностью окисления левоглюкозана, обладающего тремя OH-*транс*-расположенными *П*-группами. Поэтому α-галактозид должен иметь 2*П*- и 1*Э*-, а β-галактозид 2*Э*- и 1*П*-OH-группу. Следует принять, что у всех остальных из вышеприведенных соединений β-ряда преобладают формы, в которых OH-группы имеют *Э*-расположение, у α — *П*-расположение. Остаток I в силу пространственных затруднений имеет *Э*-положение во всех изомерах. Ранее принятая для III ф-ла N′-рибозида изоникотиниламида (РЖХим, 1955, 37376; 1957, 19301) отвергается; возможно, что III принадлежит к ряду природных нуклеозидов. Для изучаемых соединений приведены конформационные ф-лы и указана преобладающая конформация. 41 *г* ацетобромглюкозы, 13 *г* I, 310 *мл* сух го CH_3CN и 6,3 *мл* CH_3COOH нагревают до 40° 12 час., кипятят 2 часа, через 2 дня выделяют ацетат II (V). Фильтрат выпаривают в вакууме, растворяют в $CHCl_3$; осадок, выпадающий через некоторое время, отфильтровывают, р-р выливают в эфир. Из 2 опытов полу-

NH_2CO–$C_5H_4\overset{+}{N}$CH(CHO)—O—CH(CHO)CH_2OH VII

чают 11 *г* гигроскопичного ацетата IV (VI), [α] *D*+27°, R_f 0,55, с примесью I, R_f 0,75 и его HBr-соли, R_f 0,32 и V, R_f 0,6 (р-ритель C_4H_9OH-CH_3COOH-вода, 20 : 3 : 7). VI очищают на целлюлозной колонке с C_4H_9OH-эфир, многократным упариванием и затравкой отделяют V. Из маточного р-ра в C_4H_9OH-эфир выделяют 3 *г* VI, R_f 0,58, снова очищают дважды на целлюлозной колонке и получают в-во, т. пл. 185—190° (разл.; из CH_3OH-C_4H_9OH), [α] *D*+ 8°, и две порции масла, [α]*D* + +25,5° и [α] *D* + 33°. Масло дезацетилируют 3%-ной HBr (40°, 16 час.), следя за ходом гидролиза по бумажной хроматограмме, затем доводят до pH 4 Ag_2CO_3, упаривают при 30°, на целлюлозной колонке выделяют 50 *мг* гигроскопичного IV, R_f 0,12, [α] *D* + 47°; при окислении $NaJO_4$ образуется диальдегид (VII), который получают также из III, что подтверждает принадлежность III к β-ряду. Для всех соединений приведены кривые хода их окисления $NaJO_4$ во времени. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 1013.

В. Зеленкова

71729. Синтетические эмульгирующие агенты. Физер, Физер, Тороманов, Хирата, Хейман, Тефт, Бхаттачария (Synthetic emulsifying agents. Fieser Mary, Fieser Louis F., Toromanoff Edmond, Hirata Yoshimasa, Heymann Hans, Tefft Melvin, Bhattacharya Sivaprasad), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2825—2832 (англ.)

В поисках новых синтетич. эмульгирующих средств получены различные амиды, содержащие как липофильные, так и гидрофильные группировки. Найдено, что амиды из стеариламина (I) и аминокислот типа *н*-$C_{18}H_{37}NHCOCH(R)NH_2$ обладают свойствами эмульгаторов (СЭ) и в смеси с холестерином (II) и моноэтиловым эфиром этиленгликоля (III — эф.) дают устойчивые эмульсии (Э). Пептиды типа $C_{17}H_{35}CONHCH(R)COOH$ не обладают СЭ. Из октадеканола (IV) получен октадецилфосфорилхолин (V) по схеме: IV → хлорид октадецилфосфорилхолина (VI) → V. Аналогично получены дигидрофитилфосфорилхолин (VII) и холестенилфосфорилхолин (VIII), которые, однако, не удалось очистить. V не обладает СЭ, VII и VIII обладают, однако в меньшей степени, чем фосфатид, выделенный из сои. Конденсацией метиларабоната (IX) с *н*-дециламином (X) и его высшими гомологами получены соответствующие N-алкиларабонамиды. Аналогично конденсацией аминов и глюконолактона (XI) получены N-алкилглюконамиды, обладающие в противоположность арабонамидам большей растворимостью в воде и СЭ, усиливающимися в присутствии II; полученные Э неустойчивы и разрушаются через несколько дней. Растворимость в воде N-стеароилглюкогептонамида (VII) оказалась неожиданно меньшей, чем у глюконамидов. N-алкилпроизводные глюкуронамида (XIII) получены конденсацией аминов с 1,2-изопропилиденглюкофуруронолактоном (XIV). N-алкильные производные β-метилглюкуронамидозида (XV) получены в двух полиморфных формах из аминов и β-метилглюкуронозидолактона (XVI). Из N-алкил-XIII получены N-алкилглюкосахаронамиды. Все соединения этого типа не растворимы в воде и не обладают СЭ. Из хлоргидрата глюкозамина (XVII) и хлорангидридов высших

XUM

жирных к-т получены N-ацилглюкозамины: N-лауроил-(XVIII), N-миристоил-(XIX), N-пальмитоил-(XX), N-стеароил-(XXI), не обладающие СЭ. Из стеариновой к-ты (XXII) и таурина (XXIII), аспарагиновой к-ты (XXIV), глутаминовой к-ты (XXV), β-аланина (XXVI), и глицина (XXVII) через смешанные ангидриды с этилхлоругольным эфиром (XXVIII) получены пептиды. 10,8 г IV в 180 мл $CHCl_3$ добавили к 6 мл фенилфосфорилдихлорида в смеси 16 мл $CHCl_3$ и 3,4 мл C_5H_5N (XXIX) при 10°. При 35° добавили 50 мл XXIX и 5,6 г хлорида холина и выдержали смесь (48 час., ~20°), р-ритель удалили, нерастворимый в эфире остаток обработали водн. р-ром NaCl и извлекли $CHCl_3$ 7,0 г хлорида октадецилфенилфосфорилхолина, т. пл. 82—86°, 3,0 г последнего гидрировали в спирте над PtO_2, получено 1,8 г VI, т. пл. 71—72° (из ацетона). Обработкой VI амберлитом IRA-400 получен V, т. пл. 220—230° (из хлф.). Из 2 г IX (т. пл. 148—150° (из CH_3OH), $[\alpha]^{30}D$— 6,5°) в 100 мл CH_3OH и 2,2 г лауриламина получено 87,5% N-лауриларабонамида, т. пл. 150—151° (из сп.). Аналогично получены N-алкиларабонамиды: из X — N-децил-, т. пл. 150—151° (из сп.), N-миристил-, т. пл. 150—151° (из сп.), N-цетил-, т. пл. 150—151° (из диоксана). N-стеарил, т. пл. 149—150° (из диоксана). Из 1 г XI и амина (кипячение в спирт. р-ре 1 час) получены следующие N-алкилглюконамиды: N-лаурил-, т. пл. 153,2—155,6° (из сп.), N-цетил-, т. пл. 150,4—154,6° (из сп.), N-стеарил-, т. пл. 149,4—154,8° (из сп.). Из 2,08 г глюкогептонолактона и 2,69 г I получено 55% XII, т. пл. 149—152° (из сп.), т. разл. 180°. Действием на 6,6 г XIV в 50 мл диоксана 15 мл водн. NH_3 при охлаждении получено с колич. выходом изопропилиденовое производное XIII (XXX), т. пл. 163—164° (из CH_3OH), $[\alpha]^{18}D$ — 13,5° (с 1; вода). Из XVI и аминов получены в тетрагидрофуране (XXXI) с выходом 70—90% N-алкилпроизводные XXX: N-стеарил, т. пл. 92—93° (из петр. эф.), N-децил, т. пл. 70—75° (из петр. эф.), [α] D — 14° (с 1,162; CH_3OH); N-лаурил, т. пл. 87—88° (из CH_3OH), [α] D — 13° (с 1,046; CH_3OH); N-миристил, т. пл. 88—90° (из CH_3OH), [α] D — 12,5° (с 1,09; CH_3OH); N-цетил, т. пл. 90—92° (из сп.), [α] D— 13,5°, (с 1,064; CH_3OH); N-ω-циклогексилдецил, т. пл. 88—90° ω-циклогексилдециламин, хлоргидрат т. пл. 151—153° (из CH_3OH), получен из амида ω-циклогексилдекановой к-ты, т. пл. 89—93° (из водн. CH_3OH, восстановлением $LiAlH_4$). Аналогично получен ω-циклогексилбутиламин, т. пл. хлоргидрата 165—167°, из амида ω-циклогексилмасляной к-ты, т. пл. 103—106°. Из XXX гидролизом HCl-к-той после сушки в вакууме при 100° получен безводн. XIII, т. пл. 173—174°, $[\alpha]^{22}$ D + 70° → 31,9° (44 часа; с 1,77; вода). Гидролизом N-алкил-XXX получены N-алкил-XIII, редуцируют, показывают мутаротацию: N-децил-, т. пл. 145—148° (из CH_3OH) с разл., [α] D + 24° (с 1,11; CH_3OH); N-лаурил-, т. пл. 160—161° (из водн. диоксана), [α] D — 4° → +22° (24 часа, с 1,18; CH_3OH); N-миристил-, т. пл. 156—157° (из водн. диоксана), [α] D + 11° → +24° (24 часа; с 1,05; CH_3OH); N-цетил-, т. пл. 155—157° (из водн. диоксана), [α] D + 24,7° → +26° (24 часа; с 1,03; CH_3OH); N-стеарил-, т. пл. 153—154° (из диоксана), [α] D + 23° (10 мин., с 1,046; CH_3OH); N-ω-циклогексилдецил-, т. пл. 128—130° (из CH_3OH), [α] D + 21° → +25° (24 часа; с 1,15; CH_3OH); N-ω-циклогексилбутил-, т. пл. 160—163° (из водн. CH_3OH), [α] D + 35,8° + 23,5° (24 часа; с 1,54; CH_3OH). Производные XV получены в форме А — конденсацией амина с XVI в XXXI при охлаждении, в форме Б — конденсацией при 40—50°, затем при 25°; N-стеарил-А, т. пл. 75—78° (из эф.), $[\alpha]^{21}$ D — 60,4° (с 1,03; CH_3OH), $[\alpha]^{25}$ D — 60,7° (с 1,0; CH_3OH). Б, т. пл. 93—95° (из CH_3OH-бзл); N-лаурил-А, т. пл. 68—70°, [α] D — 58,4° (с 1,05; CH_3OH), Б, т. пл. 88—90°, [α] D — 58,7° (с 1 43; CH_3OH); N-миристил-А, т. пл. 70—73°, [α] D — 60,8° (с 1,11; CH_3OH), Б, т. пл. 88—90°, [α] D— 61° (с 1,04; CH_3OH); N-цетил-А, т. пл. 75—78°, [α] D — 60,6° (с 1,3; CH_3OH), Б, т. пл. 92—93°, [α] D — 60,5° (с 1,3; CH_3OH). Окисление N-алкил-XIII проводили Br_2 при 40—50° и получили с выходом 80% N-алкилглюкосахаронамиды (кристаллиз. XXXI): N-лаурил-, т. пл. 134—137°, [α] D — 21,5 (с 1,13; XXXI); N-миристил-, т. пл. 125—127°, [α] D — 22° (с 1,06; XXXI); N-цетил-, т. пл. 135—138°, [α] D — 21° (с 1,14; XXXI); N-стеарил-, т. пл. 137—139°, [α] D — 22° (с 1,12; XXXI). XVIII — XXI получены по общей методике: хлорангидриды жирных к-т и XVII в XXXI обрабатывали водн. $NaHCO_3$, получены (кристаллиз. из диоксана-сп.); XVIII, т. пл. 190—193° с разл.; XIX, т. пл. 193—195° с разл.; XX, т. пл. 190—193° с разл.; XXI, т. пл. 190—191° с разл. Из 11,4 г XXII, 6 мл $N(C_2H_5)_3$ в XXXI при —5° получили смешанный ангидрид с 4 мл XXVIII и прибавили Na-соль XXVI (из 3,6 г XXVI и 1,6 г NaOH в 30 мл воды). Через 30 мин. подкислили до pH 3—4. Получено 71% стеароил-β-аланина, т. пл. 122—124° (из диоксан-вода, 4:1). Аналогично получен олеоил-β-аланин (XXXII), т. пл. 75—76°. 9,10-диоксистеароил-β-аланин получен из XXXII обработкой его J_2 и CH_3COOAg в лед., CH_3COOH, т. пл. 148—150° (из сп.). По этой же методике получены стеароил-β-аланин-β-аланил, 71%, т. пл. 153—156°; стеароил-β-аланилтаурин, 78%, т. пл. 200° с разл.; стеароил-β-аланилглицин, 75%, т. пл. 172—174°, DL-стеароил-α-аланин, т. пл. 115—117° (из своего этилового эф., т. пл. 62—65°); стеароил-α-аланил-α-аланин, т. пл. 132—133° (этиловый эфир, т. пл. 82—83°); стеароилглицилтаурин, 80—90%; стеароилглицил-β-аланин, 70—75%, т. пл. 169—170° (из диоксана); стеароилтаурин, 73%, т. разл. 240°; стеароил-DL-аспарагин (XXXIII), 70%, т. пл. 145—148° (из диоксана). Гидролизом XXXIII получена стеароил-DL-аспарагиновая к-та (XXXIV), т. пл. 111—113°. Из XXXIV обработкой $(CH_3CO)_2O$ при 70—80° получен ангидрид, т. пл. 124—125°. Стеароилглициласпарагин получили с выходом 70—75%, т. пл. 180—185°. Стеароилглицил-LD-аспарагиновая к-та (XXXV) получена аналогично XXXIV из амида с последующим кислым гидролизом, 80—90%, т. пл. 165—170°; ангидрид XXXV, т. пл. 175—180°. Стеароил-L-глутаминовая к-та, 55%, т. пл. 127—128°, $[\alpha]^{22}$ D + 8,5° (с 1,62; диоксан). Из α-аминостеариновой к-ты и $C_6H_4(CO)_2O$ получено (145—160°, 30 мин.) фталимидное производное (XXXVI), т. пл. 81°. 2 г XXXVI и 10 мл $SOCl_2$ кипятили 3 часа и к хлорангидриду добавили хлоргидрат этилового эфира α-аланина и $N(C_2H_5)_3$, получен этиловый эфир N-фталимидостеароил-α-аланина, т. пл. 63—64°; свободная к-та, т. пл. 116°. Далее действием на нее NH_2-NH_2 выделен α-аминостеароил-α-аланин, т. пл. 218—220°. Конденсацией I с карбобензоксиаминокислотами (КБО) получены КБО-дипептиды (выход 70%), превращенные гидрированием над Pd/C в стеарилпептиды. Получены: КБО-DL-N-аланилстеариламин, т. пл. 106—109° (из CH_3OH), из него DL-N-аланилстеариламин, т. пл. 76—78° (из CH_3OH); N-КБО-L-аланилстеариламин, т. пл. 103—104° (из CH_3OH); L-аланилстеариламин XXXVII, т. пл. 70—73° (из эф.); N-КБО-L-аланилцетиламин, т. пл. 90—93° (из CH_3OH), L-аланилцетиламин, т. пл. 58—60° (из эф.); N-КБО-L-аланил-ω-циклогексил-н-дециламин, т. пл. 115—116° (из CH_3OH), L-аланил-ω-циклогексил-н-дециламин, т. пл. 56—58° (из CH_3OH); N-КБО-L-лейцилстеариламин, т. пл. 96—98° (из CH_3OH); L-лейцилстеариламин, т. пл. 66—68° (из CH_3OH); N-КБО-L-лейцилцетиламин, т. пл. 95—97° (из CH_3OH), L-лейцилцетиламин, т. пл. 58—60° (из CH_3OH); N-КБО-L-пролилстеариламин, т. пл. 88—90° (из CH_3OH); L-пролилстеариламин, т. пл. 70—72° (из CH_3OH); N-КБО-глицилстеариламин, т. пл. 116—118° (из XXXI); глицилстеариламин, т. пл. 96—98° (из CH_3OH); N-КБО-глицилцетиламин, т. пл. 110—111°

(из CH_3OH); глицилцетиламин, т. пл. 84—86° (из CH_3OH); N-КБО-β-аланилстеариламин, т. пл. 124—126° (из **XXXI**-CH_3OH); β-аланилстеариламин, т. пл. 85—87°, карбамат, т. пл. 126—127° (из CH_3OH); N-КБО-β-аланилцетиламин, т. пл. 124—126° (из **XXXI**-CH_3OH); β-аланилцетиламин, т. пл. 84—86° (из эф.), карбамат, т. пл. 112—114° (из CH_3OH); N-КБО-L-цистеинилстеариламин, т. пл. 156—161° (из **XXXI**); L-цистеинилстеариламин, т. пл. 74—76°. 7,56 *г* ангидрида N-КБО-**XXIV** в $C_6H_5CH_2OH$ обработали $C_6H_5CH_2ONa$, получено 7 *г* α-бензилового эфира N-КБО-**XXIV**, который с **I** по обычной методике дал ди-КБО-стеарил-L-аспарагин, т. пл, 92—94° (из CH_3OH); последний гидрировали над Pd/C — получен N-стеарил-L-аспарагин, 60%, т. пл. 168—170° (из CH_3OH). L-аланил-L-аланилстеариламин (**XXXVIII**) получен конденсацией N-КБО-аланина с **XXXVII** и гидрогенолизом, 80%, т. пл. 115—117° (из CH_3OH). N-КБО-**XXXVIII**, т. пл. 163—164° (из **XXXI**-CH_3OH). Аналогично получен β-аланил-β-аланилстеариламин, т. пл. 160—163°, его N-КБО-производное, т. пл. 175—178°. Из метилакрилата, и стеарилового спирта в присутствии следов пиперидина и $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3]^+OH^-$ в диоксане, затем обработкой NH_3 получена NH_4^+-соль стеарилового эфира β-оксипропионовой к-ты; свободная к-та, т. пл. 75—78°; с использованием сложноангидридного метода получен метиловый эфир, т. пл. 53—56° (из CH_4OH); амид, т. пл. 95—97° (из **XXXI**-эф.). А. Юркевич

71730. Растворимость составных частей масла мяты в нитрометане. Ито (ハッカ油成分のニトロメタンに對する溶解度の研究. 伊藤昌明), 工業化學雜誌, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 3, 275—277 (японск.)

Предложен метод разделения терпенов масла *Menthaarvensis* (МА), основанный на их различной растворимости в CH_3NO_2. Р-р 150 *г* МА в 300 *мл* CH_3NO_2 оставляют при —25°, нагревают до —10° и фильтруют, получают 71,7 *г* *l*-ментола (**I**); маточный р-р разделяется на два слоя. Из верхнего разгонкой выделяют 35,5 *г* лимонена, а из нижнего 43 *г* *l*-ментона. Приведены кривые растворимости в CH_3NO_2 **I**, неоментола, МА, ментилацетата. Н. Швецов

71731. Терпены. Часть III. Тейбер (Die Terpene. III. Teil. Teuber Wolfgang), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 2, 41—46 (нем.)

Перечислены важнейшие сесквитерпены с указанием источников в природе и констант. Дано краткое описание синтеза и свойств основных сесквитерпенов. Часть II, см. РЖХим, 1957, 41228. Л. Яновская

71732. Реакция терпенов с тиомочевиной и кислотами. II. Получение и свойства 1(S), 8(N)-*n*-ментиленизотиомочевины, соединения с новой кольцевой системой, и доказательство его структуры. Кинг, Сабласки, Стерн (The reactions of terpenes with thiourea and acid. II. Preparation, properties, and evidence for the structure of 1(S), 8(N)-*p*-menthyleneisothiourea, a new ring system. King L. Carroll, Subluskey Lee A., Stern Eric W.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 11, 1232—1236 (англ.)

Главным продуктом р-ции α-пинена (**I**) с тиомочевиной (**II**) и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (**III**) является не борнилизотиоурониевая соль **III** (**IV**), как можно было ожидать на основании ранее полученных данных (Subluskey L. A., King L. C., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2647), а *n*-толуолсульфонат (**V**) 1(S), 8(N)-*n*-ментиленизотиомочевины (**VI**). При восстановлении со скелетным Ni **IV** дает камфан (**VII**). **V** образуется также при действии **II** и **III** на следующие терпены (в скобках указан выход в %): β-пинен, дипентен (21); *d*-лимонен (43), α-терпинеол (26), β-терпинеол (30), терпингидрат (40), 1,8-цинеол (44), терпинолен (37), дигидрохлорид лимонена (43). ИК-спектр **VI** (полоса при 6,1 μ) указывает на наличие C = N-группы. Конденсация **VI** с натрмалоновым эфиром (**VIII**) приводит к N,N′-малонил-1(S), 8(N)-*n*-ментиленизотиомочевине (**IX**). При действии Na в спирте **VI** дает 8-метиламино-п-ментан (**X**), переходящий над Cr_2O_3-Al_2O_3 при 480° в 1-метил-4-изопропенилбензол (**XI**). В тех же условиях **XI** образуется также непосредственно из **VI**. Гофмановское расщепление **X** приводит к *транс*-$\Delta^{8(9)}$-*n*-ментену (**XII**). Симметричная структура **VI** подтверждена тем, что ее не удается разделить на антиподы (через соль с *d*-камфорсульфокислой). **VI** не удается обессеривать посредством скелетного Ni. При попытке деградации **VI** по Габриелю (Gabriel, Ber., 1889, 22, 1141) образуется бромгидрат **VI** и некристаллич. N-бромпроизводные, переходящие в **VI** при нагревании с ацетоном. 100 *г* **I**, 165 *г* моногидрата **III** и 85 *г* **II** нагревают 3 дня на паровой бане, экстрагируют эфиром, из нерастворимого остатка ацетоном извлекают **V**, выход 83 *г*, т. пл. 238—240° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ 0°. Дальнейшей экстракцией ацетоном извлекают **IV**, выход 11,8 *г*, т. пл. 176—177° (из сп.). Нерастворимый в ацетоне остаток представляет собой стекловидное в-во $C_{18}H_{28}N_2O_3S_2$ (**XIII**), выход 50,5%. Нагревание **V** с 4 н. р-ром NaOH (20 мин.) приводит к **VI**, т. пл. 116,5—117° (из технич. гексана); хлоргидрат, т. пл. 258—259° (из сп.-эф.); бромгидрат, т. пл. 240—241° (из воды); пикрат, т. пл. 196—197° (из сп.); *d*-камфорсульфонат, т. пл. 176—181° и 196—197°; ацетильное производное, т. пл. 145—147° (из *изо*-$(C_3H_7)_2O$); бензолсульфонильное производное, т. пл. 204—205° (из сп.); фенилтиоурониевое производное, т. пл. 142—144°. Гидрогенолиз **IV** по ранее описанному методу (см. ссылку выше) приводит к **VII**, выход 41%, т. пл. 148—151° (в запаянном капилляре, очищен возгонкой). Аналогично получают **VII** из **XIII**. Р-р 5,3 *г* **VI** в спирте добавляют к спирт. р-ру **VIII**, кипятят 3 часа, при подкислении выпадает **IX**, т. пл. 249—249,5° (из сп.). К кипящему р-ру 15 *г* **VI** в 175 *мл* абс. спирта добавляют 15 *г* Na (атмосфера азота), разбавляют водой, с паром отгоняют **X**; хлоргидрат, т. пл. 229—230° (из 6 н. HCl); пикрат, т. пл. 184—185° (из водн. сп.); бензоильное производное, т. пл. 157,5—158° (из циклогексана и сп.); бензолсульфонильное производное, т. пл. 105—106° (из водн. сп.); фенилтиоурониевое производное, т. пл. 123—124° (из водн. сп.). Смесь 11,7 *г* **X**, 23 *г* 88%-ной HCOOH и 14 *г* CH_2O нагревают 4 часа на паровой бане. Выделяют 8-диметиламино-*n*-ментан (**XIV**), выход 6,2 *г*, т. кип. 98—99°/10 *мм*; пикрат, т. пл. 177—178° (из сп.). Р-р 6,2 *г* **XIV** и 20 *г* CH_3J в CH_3OH выдерживают 11 час. при 20°. Получают йодметилат **XIV** (**XV**), выход 97%, т. пл. 215—240° (разл.). Водн. р-р 5 *г* **XV** пропускают через амберлит IRA-400-OH и кипятят 8 час. Пентаном извлекают **XII**, выход 98%, т. кип. 53—54°/10 *мм*, $n^{26}D$ 1,4490. Л. Бергельсон

71733. Присоединение меркаптоуксусной кислоты к терпенам и родственным соединениям. Бьюсс, Яннинос, Фицджералд (Addition of mercaptoacetic acid to terpenes and related compounds. Buess Charles M., Yiannios Christ N., Fitzgerald W. T.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 197—200 (англ.)

Меркаптоуксусная к-та (**I**) присоединяется к *d*-лимонену (**II**) в зависимости от условий в соотношении 2 : 1 или 1 : 1. Поскольку 2 : 1-аддукт обладает оптич. активностью, присоединение **I** к одной из двойных связей **II** протекает с нарушением правила Марковникова. Р-ция идет как в присутствии перекисей, так и в их отсутствие и ингибируется гидрохиноном, что указывает на то, что она катализируется кислородом воздуха. В присутствии H_2SO_4 **II** присоединяет **I** с образованием оптич. недеятельных аддуктов. 1 : 1-аддукт, образующийся в этих условиях, идентичен аддукту,

ХИМ

полученному из дипентена (III), что может быть объяснено присоединением I в соответствии с правилом Марковникова или рацемизацией II под влиянием H_2SO_4. В присутствии перекисей или при УФ-освещении I присоединяется также к α-пинену (IV), β-пинену (V), *d, l*-камфену (VI), мирцену, анетолу (VII) и олеиновой к-те (VIII). 5 *г* II и 10 *г* I перемешивают до окончания экзотермич. р-ции. Получают 2 : 1-аддукт, выход 85%, т. пл. 65—66°, $n^{20}D$ 1,536, $[\alpha]^{20}D$ + 48° (*c* 1,0; в сп.). Аналогично синтезированы следующие продукты присоединения I (указаны исходный терпен, соотношение компонентов в аддукте, условия р-ции, выход в %, $n^{20}D$, $[\alpha]^{20}D$ (*c* 1,0; в сп.), выход S-бензилтиурониевой соли (БТС) аддукта в %, т. пл. БТС в °С, $[\alpha]^{20}D$ БТС (*c* 0,5; в сп.): II, 1 : 1, перекиси, 64, 1,531, +58°, 28, 177—178, +58°; II, 2 : 1, H_2SO_4, 86, 1,532, 0°, 33, 151—152, 0°; II, 1 : , H_2SO_4, 79, 1,536, +1°, 34, 135—136, 0°; *l*-лимонен, 2 : 1, перекиси, 80, 1,538, —43°, 28, 171—172, —42°; III, 2 : 1, перекиси и УФ-облучение, 80, 1,534, —, 26, 160—161, —; III, 1 : 1, УФ-облучение, 78, 1,530, —, 32, 135—136, —; IV, 1 : 1, перекиси и УФ-облучение, 63, 1,518, —13°, 26, 156,5—157,5, 0° V, 1 : 1, перекиси, 82, 1,542, —30°, 18, 161—162, 0°; VI, 1 : 1, УФ-облучение при 50°, 83, 1,520, —, 66, 167—168, —; VII, 1 : 1, перекиси и УФ-облучение 3,5 часа, 90, 1,559, —, 35, 154—155, —; VIII, 1 : 1, УФ-облучение при 50°, 84, 1,483, —, 58, 128—129, —; хлористый аллил, 1 : 1, перекиси, 74, 1,530, —, 51, 156—157, —. Р-р 3 *г* тиояблочной к-ты и 2,6 *г* VII в 10 *мл* спирта облучают 2 часа УФ-светом, разбавляют водой и выделяют 2,95 *г* 1 : 1-аддукта, т. пл. 107—108° (из воды). Л. Бергельсон

71734. Фотохимическое самоокисление терпинолена. Сайто, Тидзимацу, Накао, Фусидзаки (紫外線照射下におけるターピノーレンの自働酸化. 齋藤眞澄, 千々松宜男, 中尾壽祐, 伏崎彌三郎), 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 4, 487—489 (японск.)

Изучено окисление терпинолена (I) при пропускании воздуха через I со скоростью 14—16 *л/час* и освещении УФ-светом в зависимости от т-ры (10—50°) и времени (0—120 час.). В первый период р-ции проходит накопление гидроперекисей (ГП), максим. кол-во которых (17—21%) не зависит от т-ры р-ции в пределах 10—40°; при 50° и выше максимально образующееся кол-во ГП резко падает. После прохождения максимума кол-во ГП постепенно уменьшается. Восстановлением реакционной смеси посредством Na_2SO_3 с последующей разгонкой смеси и выделением спиртов через фталаты и кетонов через 2,4-динитрофенилгидразоны удалось установить присутствие в смеси кетона; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 130—132°, и по ИК-спектру спирт. фракций — присутствие двух спиртов, по мнению авторов, продуктов восстановления ГП с группой ООН в положении 3 или 8. Обсужден возможный механизм р-ции самоокисления I. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 15457. Л. Яновская

71735. Связь между реакционной температурой и реакцией изомеризации α-пинена в газовой фазе. Окада, Фусисаки (α-ピネンの氣相異性化反應と反應温度. 岡田幸 造雄, 伏崎彌三郎), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, **35**, № 355, 614—617 (японск.; рез. англ.)

Исследована изомеризация α-пинена (I) в газовой фазе (скорость пропускания I 2 *мл/час*) в присутствии катализаторов: кислая японская белая глина (II)-MgO (1 : 1,5); II-MgO (1 : 3); II-Al_2O_3 (7 : 1) и Al_2O_3-MgO (5 : 4) (10 *г* катализатора, слой 2,5 × 70 *см*) при т-рах 250—450° в токе N_2 (20 *л/час*). Основными продуктами являются камфен (III), дипентен (IV), аллооцимен (V) и пиронен (VI). Природа катализатора не влияет на распределение продуктов р-ции. Повышение т-ры вызывает снижение выхода III (приведены кривые изменения % изомеризации I и кол-ва III в изомеризованной смеси в зависимости от т-ры) и увеличение выхода V; кол-ва IV почти не меняются с изменением т-ры. Р-ции перехода I в IV или V и VI в V, а также II в III, авторы считают радикальными, а р-цию перехода I в III — бирадикальной. Л. Яновская

71736. Действие щелочных веществ на 10-бромкамфору. I. Кагава (Action of alkaline substances on 10-bromocamphor. I. Kagawa Michiko), Pharmac. Bull., 1956, **4**, № 6, 423—427 (англ.)

При взаимодействии 10-бромкамфоры (I) с NH_3 в среде CH_3OH под давлением образуется не 10-аминокамфора, как утверждалось ранее (Forster M. O., Howard H. A., J. Chem. Soc., 1913, **103**, 67), а *d*-α-камфоленамид-*I* (II), превращающийся в кислой среде в *l*-изомер (III). Омыление II и III приводит к α-камфоленовой к-те *I* (IV) и α-камфоленовой к-те *II* (V), которые несмотря на идентичность всех физ. свойств являются разными в-вами, так как они с NH_3 дают разные амиды II и III. Полученный взаимодействием I с C_2H_5ONa этиловый эфир IV переходит при омылении в щел. среде в IV, а в кислой среде изомеризуется в этиловый эфир V (Va), который образуется также при этерификации IV спиртом и H_2SO_4. С другой стороны Va при щел. гидролизе омыляется и изомеризуется в IV. Восстановление этиловых эфиров IV и V посредством Na в спирте приводит соответственно к α-камфолениловому спирту *I* (VI) и α-камфолениловому спирту *II* (VII). Строение IV, V и их производных подтверждено ИК-спектрами в области 11—12 μ. Эти данные показывают, что α-камфоленовая к-та Кахлера (Kachler J., Spitzer F. V., Monatsh. Chem., 1882, **3**, 205; 1883, **4**, 643) и Тимана (Tiemann F. W., Ber., 1896, **29**, 529, 3014, 5023) представляют собой разные в-ва. Р-р 90 *г* I в 300 *мл* CH_3OH насыщают 38 *г* NH_3 (газ) и встряхивают в автоклаве 5 час. при 160—170°, выделяют II, т. пл. 109° (из бзл.-лигр.), $[\alpha]^{14}D$ + 8,6°. Р-р 5 *г* II в 25 *мл* 10%-ной HCl выдерживают 2—3 часа. При подщелачивании содой выпадает III, т. пл. 127° (из бзл.-лигр.), $[\alpha]^{14}D$ —5,7°. Р-р 10 *г* II в 100 *мл* 20%-ного спирт. KOH кипятят 3 часа, выделяют IV, т. кип. 120°/3 *мм*, $[\alpha]^{15}D$ +9°. В тех же условиях III дает V, т. кип. 120°/3 *мм*, $[\alpha]^{15}D$ + 9°. При нагревании в автоклаве (160—170°, 5 час.) в среде CH_3OH, насыщ. NH_3 (газом), IV (10 *г*) дает II, а V переходит в III. К р-ру 200 *г* I в 1 *л* абс. спирта добавляют 15 *г* Na, кипятят 14 час., отгоняют ~50% спирта, разбавляют водой и извлекают эфиром этиловый эфир IV, т. кип. 82°/2 *мм*, $n^{21}D$ 1,4541, $[\alpha]^{20}D$ + 10,0°. Р-р 100 *г* IV в 300 *мл* спирта и 25 *г* конц. H_2SO_4 кипятят 3 часа, получают этиловый эфир V, т. кип. 85—86°/2 *мм*, $n^{21}D$ 1,4522, $[\alpha]D$ + 10,22°. К р-ру 25 *г* этилового эфира IV в 125 *мл* абс. спирта добавляют 12.5 *г* Na. После кипячения получают VI, т. кип. 93—94°/5 *мм*, т. пл. 39°, $[\alpha]^{20}D$ + 18°. В тех же условиях этиловый эфир V дает VII, т. кип. 90°/4 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ + 5,5°. $[\alpha]D$ определены в абс. спирте (*l* 10 *см*, *c* 10). Л. Бергельсон

$CH_2 = \overline{CCH_2CH_2CH(CH_2R)C}(CH_3)_2$ II, IV, VI

$CH_3\overline{C = CHCH_2CH(CH_2R)C}(CH_3)_2$ III, V, VII

II, III, R = $CONH_2$; IV, V R = COOH; VI, VII R = CH_2OH

71737. *Эндо-экзо*-конфигурации изофенхолов и фенхолов. Хирсьярви (The *endo-exo*-configurations of isofenchols and fenchols. Hirsjärvi Pekka), Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1957, Sar. A—II, 1957, № 84, 1—15 (англ.)

При восстановлении ацетата 6-кето-α-фенхола (I) по Меервейну — Понндорфу — Верлею образуется смесь *эндо*-6-окси-α-фенхола (II) и его *экзо*-изомера (III), синтезированных также из α-изофенхола (IV) и β-изофенхола (V) соответственно. *Эндо*-конфигурация II установлена на основании данных ИК-спектра, указывающих на наличие внутримолекулярной водородной связи в II. Учитывая вышеуказанные превращения, IV также следует приписать *эндо*-конфигурацию, а III и V должны обладать *экзо*-конфигурацией. Восстановление изофенхохинона (VI) посредством $LiAlH_4$ приводит в основном к *эндо-цис*-2,3-окси-1,3,3-триметилбицикло-[1,2,2]-гептану (VII). Ацетилированием L-α-фенхола (VIII) $(CH_3CO)_2O$ в пиридине получают ацетат VIII, т. кип. 87°/10 *мм*, $[\alpha]^{20}D + 69{,}5°$. Смесь фенхенов, полученную пиролизом метил-D-α-фенхилксантата, гидратируют по Бертраму — Вальбауму. Продукт реакции подвергают щел. гидролизу и превращают в кислый фталат D-IV, т. пл. 156—159° (из сп.). Гидролиз последнего приводит к D-IV, т. пл. 61—64°; ацетат D-IV, т. кип. 83°/7 *мм*, $[\alpha]^{15}D - 47{,}2°$ (10 *см*). *Рац*-IV окисляют посредством HNO_3 до изофенхона (IX) (очищают через семикарбазон), который подвергают каталитич. гидрированию. Из образовавшейся смеси стереоизомерных изофенхолов выделяют (через кислый фталат) *рац*-V, т. кип. 86—87°/12 *мм*; ацетат [пиридин, $(CH_3CO)_2O$], т. кип. 107—109°/25 *мм*. К р-ру 42,5 *г* ацетата D-IV в 175 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 175 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 71 *г* CrO_3 (80°, 1,5 часа), смесь выдерживают 1 час при 80°, р-ритель отгоняют в вакууме, добавляют воду и экстрагируют эфиром, выделяют 22,2 *г* непрореагировавшего ацетата D-IV и 7,6 *г* смеси D-кето-α-изофенхилацетатов (X), т. кип. 115—117°/7,5 *мм*, $\alpha^{20}D - 67{,}1°$ (*с* 10 *см*). Продукт щел. гидролиза X окисляют щел. $KMnO_4$ до *l*-изофенхиловой к-ты, т. пл. 155—158°. 639 *мг* X восстанавливают посредством $LiAlH_4$ (0,7 *г*) в эфире (кипячение 2 часа). Продукт разделяют на фракцию, растворимую в CCl_4, т. пл. 73—83°, и на не растворимый в CCl_4 III, т. пл. 193,5—195,5°. Ацетат VIII окисляют CrO_3 (как ацетат D-IV) до смеси L-кето-α-фенхилацетатов (XI), выход 50%, т. кип. 124—140°/8*мм*, из которой при стоянии выпадает ацетат L-5-кето-α-фенхола, т. пл. 42—43° (не дает семикарбазона). Из маточного р-ра получают семикарбазон L-I: омыление которого [$(COOH)_2$, перегонка с паром] приводит к L-I, т. пл. 90—92° (из петр. эф.). 509 *мг* L-I восстанавливают $LiAlH_4$ (0,35 *г*) в эфире (как X) до II, т. пл. 52—53,5° (после возгонки в вакууме). 4,014 *г* L-I восстанавливают посредством изопропилата Al по ранее описанному методу (Hirsjärvi P., Toivonen N. J., Suomen Kemistilehti, 1950, **B23**, 14). Продукт р-ции обрабатывают 0,5 н. р-ром KOH в спирте, после отгонки спирта выделяют III, выход 28,5%. Экстракцией эфиром выделяют II, выход 66,7%. Ацетат *рац*-V окисляют CrO_3 (как ацетат D-IV, но выдерживая реакционную смесь 3 дня при 20°) до смеси *рац*-кето-β-изофенхилацетатов т. кип. 142—143°/19 *мм*. Продукт гидролиза XII дает при окислении щел. $KMnO_4$ *рац*-изофенхиловую к-ту, т. пл. 175,5—176,5°. 357 *мг* ацетата *рац* 5-кето-β-изофенхола восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (как X) до 5-окси-β-изофенхола (XIII), т. пл. 44—47° (ИК-спектр указывает на наличие внутримолекулярной водородной связи). В тех же условиях 1,28 *г* XII дают 0,85 *г* полукристаллич. продукта (XIV), состоящего, судя по ИК-спектру, в основном из XIII с примесью II. Хроматографированием XIV на Al_2O_3 выделяют II (вымывают смесью C_6H_6-эф., 4 : 1) и 5-*экзо*-окси-β-изофенхол (?) (вымывают эф.), т. пл. 131—133°. 0,76 *г* VI восстанавливают 0,35 *г* $LiAlH_4$ (как X) до VII, т. пл. 52—54°. 1 *г* ацетата L-5,6-дикето-α-фенхола восстанавливают $LiAlH_4$ (1 *г*) в эфире до в-ва с т. пл. 73—75°, ИК-спектр которого указывает на наличие двух внутримолекулярных водородных связей. Приведены данные об ИК-спектрах полученных фенхолов и изофенхолов и ряда ранее описанных бицикло-[1,2,2]-гептандиолов.

Л. Бергельсон

71738. **Химия природных веществ, выделенных из кипариса. Сообщение XII. Составные части сердцевины древесины *Biota orientalis* Endl. Эрдтман, Пельхович** (Die Chemie der Ordnung Cupressales. XII. Mitteilung. Inhaltsstoffe des Kernholzes von *Biota orientalis* Endl. Erdtman Holger, Pelchowicz Zvi), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 341—343 (нем.)

Из сердцевины древесины *Biota orientalis* (I) выделены аромадендрин (II), таксифолин (III), сесквитерпеновый углеводород $C_{15}H_{24}$ — виддрен (IV) и цедрол (V). 4,5 *кг* мелко измельченной I экстрагируют ацетоном, отгоняют р-ритель и остаток обрабатывают эфиром. При обработке эфирного экстракта р-ром $NaHCO_3$ извлекается 25 *г* в-ва, а при обработке 5%-ным р-ром KOH еще 115 *г* в-ва, нейтр. часть составляет 360 *г*. Продукты кислого характера растворяют в CH_3OH, выливают в кипящую воду и декантируют с осадка, из р-ра через некоторое время выкристаллизовывается 20 *г* смеси II и III. Чистый II выделяют фильтрованием эфирного р-ра этой смеси через Al_2O_3 (III адсорбируется значительно сильнее), т. пл. III 237—238,5°, $[\alpha]^{22}D + 27$ (*с* 1,01; ацетон), +47° (*с* 0,99; ацетон-вода (1 : 1)); 7,4-диметиловый эфир III, т. пл. 187,5—188,5°, $[\alpha]^{22}D$ —12,5° (*с* 1,03; хлф.), —14,4° (*с* 1,04; ацетон), —69,3° (*с* 0,96; C_5H_5N). Для выделения чистого р-ра III 2 *г* смеси II и III в 50 *мл* эфира многократно встряхивают с насыщ. водн. р-ром H_3BO_3 (добавлением р-ра соды устанавливают pH 5—6), водн. экстракт подкисляют H_2SO_4 и экстрагируют III эфиром, выход 0,4 *г*, т. пл. 238,5—240° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ 46° (*с* 0,93; ацетон — вода (1 : 1)). При перегонке нейтр. части с паром получают 250 *г* масла, часть которого (144 *г*) фракционируют на колонне, получают IV, выход 85 *г*, т. кип. 114°/9 *мм*, фракцию с т. кип. 123°/10 *мм*, выход 4 *г*, и V, выход 35 *г*, т. пл. 85—86° (из водн. CH_3OH и после возгонки), $[\alpha]^{20}D$ 10° (*с* 1,07; хлф.). Сообщение XI см. РЖХим, 1955, 23820.

Л. Хейфиц

71739. **Изучение сесквитерпенов и азуленов. Сообщение 116. Об абсолютной конфигурации α-сантонина. Брудерер, Аригони, Егер** (Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene. 116. Mitteilung. Über die absolute Konfiguration des α-Santonins. Bruderer H., Arigoni D., Jeger O.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 3, 858—862 (нем.)

Абсолютная конфигурация α-сантонина (I) подтверждена его превращением в β-циперон (II). При обработке I Li в жидком NH_3 одновременно происходит селективное восстановление Δ^1-двойной связи и гидрогенолиз лактонового кольца. Метилирование продукта р-ции посредством CH_2N_2 приводит к метиловому эфиру (III) 4,10-диметил-7-(α-карбоксиэтил)-Δ^4-окталона-3 (IV), восстанавливающемуся при действии $LiAlH_4$ до 4,10-диметил-7-(α-оксиэтил)-Δ^4-октанола-3 (V). При окислении с MnO_2 V дает смесь 4,10-диметил-7-(α-оксиэтил)-Δ^4-окталона (VI) и соответствующего кетоальдегида (VII). Пиролиз бензоата VI приводит к I, наряду с которым, судя по УФ-спектру, образуется также II, изомеризующийся при обработке 50%-ной H_2SO_4 в I. Из приведенных данных следует, что I, II, а также кариссон и α- и β-эйдесмолы принадлежат к одному стерич. ряду. Конфигурация I при C(10) соответствует L-ряду. К р-ру 1,5 *г* Li в 500 *мл* жидкого NH_3 добавляют (т-ра от —50 до —45°, 15 мин.) р-р 5 *г* I в 50 *мл* тетрагидрофурана, смесь выдерживают 3 часа при —40° и 12 час. при —70°, выливают на лед, подкисляют, экстрагируют эфиром, продукт р-ции этерифицируют CH_2N_2 и полученную смесь хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфира

ХИМ

с C_6H_6 (1 : 1) вымывают **III**, выход 2,85 *г*, т. кип. 135—140° (т-ра бани)/0,1 *мм*, $[\alpha]D$ +90° (*с* 1,04); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 194—195° (из CH_2Cl_2-CH_3OH). Омыление **III** 5%-ным метанольным р-ром KOH (2 часа) приводит к **IV**, т. пл. 123—124° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +11,4° (*с* 0,945); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 212—213° (из CH_2Cl_2-CH_3OH). Р-р 3,7 *г* **III** в 50 *мл* диоксана добавляют к суспензии 3 *г* $LiAlH_4$ в 250 *мл* эфира, смесь кипятят 4 часа, добавляют 20 *мл* этилацетата и 200 *мл* насыщ. р-ра сегнетовой соли и выделяют 3,56 *г* неочищ. **V**; диацетат (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°), т. кип. 125—130° (т-ра бани)/0,03 *мм*, $[\alpha]D$ +30° (*с* 0,86). При попытке перегнать **V** в высоком вакууме получен продукт дегидратации, $\lambda_{макс.}$ 240 *мμ*, *lg ε* 4,06 (в сп.). Р-р 1,4 *г* **V** в 150 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 15 *г* MnO_2 (20°, 20 час.), фильтруют, упаривают в вакууме и остаток хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфира с C_6H_6 (1 : 1) вымывают **VII**, выход 680 *мг*, $\gamma_{макс.}$ 248 *мμ*, *lg ε* 3,90 (в сп.); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 203—204°. Вымыванием смесью C_6H_6 с эфиром (1 : 1) выделяют **VI**, выход 377 *мг*, т. кип. 145° (т-ра бани)/0,02 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон **VI**, т. пл. 170°; бензоат **VI** (C_6H_5COCl, пиридин, 20°, 20 час.) дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 190—191°, $[\alpha]D$ +306° (*с* 0,121). 378 *мг* бензоата **VI** нагревают 1 час до 320°, продукт пиролиза растворяют в C_6H_6, фильтруют через Al_2O_3, упаривают, остаток (170 *мг*) обрабатывают 5 *мл* 50%-ной H_2SO_4 (20°, 5 час.). После обработки выделяют фракцию (20 *мг*) с т. кип. 100—110° (т-ра бани)/ /0,04 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, которую хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфира с C_6H_6 (3 : 1) вымывают 2,4-динитрофенилгидразон **II**, т. пл. 228—229° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), $[\alpha]D$ +957° (*с* 0,00522). $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 59911. Л. Бергельсон

71740. Изучение сесквитерпенов и азуленов. Сообщение 117. О трех изомерных бензазуленах. I. Синтез 4,5-бензазулена. Клостер-Енсен, Ковач, Эшенмозер, Хейльброннер (Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene. 117. Mitteilung. Über die drei isomeren Benz-azulene. I. Synthese des 4,5-Benz-azulens. Kloster-Jensen Else, Kováts E., Eschenmoser A., Heilbronner E.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 4, 1051—1067 (нем.)

Описан синтез 4,5-бензазулена (**I**) и изучены его видимый и УФ-спектры. Этиловый эфир 1,2-бензоциклогептенон-3-карбоновой-4 к-ты (**II**) при нагревании с C_2H_5ONa и бромистым пропаргилом (**III**) дает этиловый эфир 4-пропаргил-1,2-бензоциклогептен-3-он-4-карбоновой к-ты (**IV**), превращающийся при гидратации под влиянием $HgSO_4$ в этиловый эфир 4-ацетонил-1,2-бензоилциклогептенон-3-карбоновой-4 к-ты (**V**). Циклизация **V** в щел. среде приводит к трициклич. кетону (**VI**), из которого при восстановлении посредством $LiAlH_4$ и последующем дегидрировании получают **I** (наряду со значительным кол-вом фенантрена). **I** устойчив при хранении в вакууме при —20° в темноте. При стоянии на воздухе **I** быстро переходит в некристаллич. не растворимый в эфире и спирте порошок; при упаривании р-ров **III** осмоляется. Значение $\lambda_{макс}$ в УФ-спектрах **I**, 1,2-бензазулена (**VII**), 5,6-бензазулена (**VIII**) и азулена (**IX**) значительно ниже значений, рассчитанных на основе теории молекулярных орбит, 54,6 *г* **II** и р-р 5,4 *г* Na в 800 *мл* спирта кипятят 30 мин., к кипящему р-ру добавляют за 1 час 32,3 *г* **III**, кипятят смесь 2 часа, отгоняют спирт в вакууме, выливают остаток на лед и эфиром извлекают **IV**, выход 51,8 *г*, т. кип. 139°/0,04 *мм*, $n^{23}D$ 1,5302. К смеси 0,5 *г* $HgSO_4$, 0,5 *г* конц. H_2SO_4 и 25 *мл* 60%-ной CH_3COOH добавляют 10 *г* **IV** (90°, 45 мин.), смесь нагревают 3 часа при 90°, выливают на лед и эфиром извлекают **V**, выход 75%, т. кип. 155—165°/0,3 *мм*, т. пл. 58—59° (из эф.-пентана). Р-р 7,8 *г* **V** в 180 *мл* 5%-ного водн. KOH кипятят 6 час. в атмосфере N_2. После нейтр-ции эфиром извлекают **VI**, выход 61%, т. кип. 134—143°/0,03 *мм*, т. пл. 65—66° (из эф.-пентана); семикарбазон, т. пл. 210—210,5° (из бзл.). К суспензии 2,3 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира добавляют при 0° эфир. р-р 5,9 *г* **VI** и выдерживают смесь 3 часа. Продукт р-ции (5,8 *г*) растворяют в CS_2 и дегидрируют по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 49003; 1957, 26745), продукт дегидрирования извлекают пентаном, полученный р-р встряхивают с 2 н. NaOH, высушивают, упаривают в вакууме и хроматографируют на Al_2O_3. Смесью пентан-C_6H_6 (9 : 1) вымывают **I**, выход 490 *мг*, т. пл. 46—47° (из CH_3OH при —70°); тринитробензолат, т. пл. 184—185° (из сп.). Приведены кривые ИК- и УФ-спектров **I**, **VII**, **VIII** и **IX** и данные об ИК- и УФ-спектрах **IV**, **V** и **VI**. Л. Бергельсон

71741. Химия пергидроазуленовых сесквитерпеноидов. Часть II. Майо (The chemistry of the perhydroazulene sesquiterpenoids. Part II. Mayo P. de), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, **48**, № 2, 68—72 (англ.)

Продолжение обзора (см. часть I, РЖХим, 1957, 57608) соединений типа пергидроазуленовых сесквитерпеноидов (тенулин, геленанин, арборесцин, карпезиа-лактон и др.). Библ. 20 назв. Л. Яновская

71742. Строение гейгерина. Перолд (The structure of geigerin. Perold G. W.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 47—51 (англ.)

Установлено, что гейгерин (**I**) (т. пл. 192°) является частично гидрированным хамазуленом, содержит OH-групу (при $C_{(6)}$), двойную связь ($C_{(1)}$—$C_{(9)}$) α,β-ненасыщ. CO-группу (при $C_{(2)}$) и лактонное кольцо (при $C_{(8)}$—$C_{(13)}$). Моногидрат **I** (**II**) (150 *мг*) гидрированием над $Pd/CaCO_3$ в спирте превращают в дигидрогейгерин (**III**), выход 60 *мг*, т. пл. 188° (из водн. сп.), $[\alpha]D$ +134° (*с* 0,752), который не изменяется при обработке водно-спирт. KOH при 20°. Гидролизом **II** (502 *мг*) водно-спирт. KOH (46 час. при 30°) получают аллогейгериновую к-ту (**IV**) $C_{15}H_{22}O_5$, выход 388 *мг*, т. пл. 177° (из $CH_3COC_2H_5$-$C_6H_5CH_3$), $[\alpha]$ *D* +182° (*с* 1,059); метиловый эфир, т. пл. 101,5° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]D$ +168° (*с* 1,079). При гидрировании (50 час.) над Pt в лед. CH_3COOH **IV** дает некристаллич. дигидрокислоту, которая при дегидрировании над 10%-ным Pd/C (300—340°, атмосфера CO_2) переходит в хамазулен (**V**); тринитробензолат, т. пл. 131,5—132,5° (из сп.). Обработка **IV** (168 *мг*) CrO_3 (48 час. при 20°) приводит к дегидроаллогейгериновой к-те (**VI**), выход 148 *мг*, т. пл. 149—150° (из толуола), $[\alpha]D$ +101° (*с* 0,955). Приведены данные об УФ- и ИК-спектрах **I**, **III**—**VI**. С. Кустова

71743. О строении алантолактона. Цуда, Танабэ, Иваи, Фунакоси (On the structure of alantolactone. Tsuda Kyosuke, Tanabe Katsumi, Iwai Issei, Funakoshi Kazuhisa), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 1009—1010 (англ.)

Установлено строение алантолактона (**I**) и исправлены ошибочные прежние данные (Ruzicka и др., Helv. chim. acta, 1931, **14**, 397, 1090). Полученный из **I** кетоэфир (**II**) дает с CH_3MgJ 7-метилтетрагидроалантолактон (**III**), выход 44%, т. пл. 99—100°, $[\alpha]^{25}D$ —0,8° (*с* 5), и диол, выход 6%, т. пл. 199—200°, $[\alpha]^{15}D$ +7,0°

(c 2,9). Восстановление III $LiAlH_4$ приводит к диолу IV, т. пл. 157—158°. При дегидрировании III с Se выделяют 3,5-диметил-3-этилнафталин (пикрат, т. пл. 103°; стифнат, т. пл. 149°), полученный встречным синтезом из *о*-толилацетилхлорида (V). Р-цией V с C_2H_5ZnJ получают *о*-метилбензилэтилкетон (VI), т. кип. 121°/10 *мм*; семикарбазон, т. пл. 173—174°. Конденсация VI с этиловым эфиром α-бромпропионовой к-ты, последующая дегидратация и гидрирование приводят к этиловому эфиру γ-*о*-толил-α-метил-β-этилмасляной к-ты, т. кип. 160—161°/12 *мм*, образующему при циклизации с H_2SO_4 2,5-диметил-3-этилтетралон-1 (VII), т. кип. 169—170°/10 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 205—206°. При восстановлении с $LiAlH_4$ VII дает 2,5-диметил-3-этил-1-окси-1,2,3,4-тетрагидронафталин, превращающийся при дегидрировании с Se в IV. Поскольку тетрагидропроизводное I идентично с продуктом гидрирования изоалантолактона (VIII) и ди-

II R = O, R′ = $COOCH_3$; IV R $CH_2(OH)$, R′ = $C(OH)(CH_3)_2$

гидроизоалантолактона (IX), выделенных ранее из *Inula helenium* (см. ссылку выше), VIII и IX также должны содержать кислородный заместитель при $C_{(7)}$.

Л. Бергельсон

71744. Состав камеди дерева *Prioria, copaifera* **Griseb. Зейсс, Грант** (The constitution of cativo gum. Zeiss Harold H., Grand Frederick W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1201—1205 (англ.)

Показано, что кативовая к-та (I) (Kolman N. L., J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 1423) обладает строением (Ia). Титрованием посредством $C_6H_5CO_3H$ или бромом в $CHCl_3$ установлено, что I содержит 1 двойную связь. При дегидрировании с Se I дает 1,1,4,7-тетраметилфеналан (II), а метиловый эфир I переходит в 1,2,5-триметилнафталин (III). Дегидрирование I с Pd/C сопровождается перегруппировкой и приводит к 1,2,5,6-тетраметилнафталину (IV). Деградацией по Барбье — Виланду дигидрокативовую к-ту (V) переводят через 15,15,-дифенил-Δ^{14}-дигидрокативен (VI) в нордигидрокативовую к-ту (VII), которая при дальнейшем расщеплении переходит через 15-нор-14,14-дифенил-Δ^{13}-дигидрокативен (VIII) в 15,16-биснордигидрокативон-13 (IX), оказавшийся индентичным с продуктом расщепления маноола (Lederer E. и др., Helv. chim. acta, 1946, 29, 1354; Bull. Soc. chim. France, 1947, (5) 14, 345). Положение двойной связи в I подтверждено ИК-спектром (отсутствие экзоциклич. двойной связи) и образованием при озонировании I только одного продукта (X). Метиловый эфир I дает с NOCl аддукт, который самопроизвольно переходит в оксим Δ^5-метилизокативона-7 (XI). Установлено, что препарат I, описанный Кальманом (Kalman N. L., см. ссылку выше), в действительности представляет собой смесь изомерных в-в. К р-ру 600 *г* камеди дерева *Prioria copaifera* Griseb в 1800 *мл* петр. эфира добавляют 300 *мл* циклогексиламина, нагревают, выдерживают при 0° и отфильтровывают циклогексиламмониевую соль I (XII) (1130 *г* из 5 *кг* неочищ. камеди), т. пл. 141,5—143° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ −2,88°. Встряхиванием XII с водн. р-ром H_3BO_3 или HCl выделяют I, т. пл. 80—82° (из водн. CH_3OH или CH_3COOH), $[\alpha]^{26}D$ −6,54° (c 3,5; α 0,229°); соль I с 2-метил-2-аминопропанолом-1 (XIII, амин), т. пл. 119—121°; метиловый эфир I (получен обработкой I CH_2N_2), т. кип. 165/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4954, $[\alpha]^{30}D$ −7,16°. Этерификация I посредством CH_3OH в присутствии H_2SO_4 приводит к изомерному продукту с $[\alpha]^{23}D$ +24,7°, при омылении которого получают некристаллич. к-ту с $[\alpha]^{23}D$ +26,7°. 5 *г* I и 2,5 *г* 10%-ного Pd/C нагревают 5 час. при 300—320° в атмосфере CO_2, экстрагируют эфиром, фильтруют, экстракт упаривают, из остатка через тринитробензолат выделяют IV, т. пл. 114,5—115° (из водн. CH_3OH); пикрат, т. пл. 151—153°; тринитробензолат, т. пл. 180—181°. 10 *г* I и 10 *г* Se нагревают 30 час. при 300° в атмосфере CO_2. Из продукта р-ции через пикрат выделяют II, т. пл. 39—40,5° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 136—138°; стифнат, т. пл. 153—155°. 5 *г* метилового эфира I и 6 *г* Se нагревают 36 час. при 320° в атмосфере CO_2. Из продукта р-ции через стифнат (т. пл. 129—132°) выделяют III; тринитробензолат, т. пл. 157,5—159°; пикрат, т. пл. 135—137°. 5 *г* I гидрируют с PtO_2 в лед. CH_3COOH (12 час.) до V, т. пл. 70,5—71,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{31}D$ +25,4° (c 1,68); соль V с XIII, т. пл. 127—128,5°, $[\alpha]^{26}D$ +22° (c 0,207); метиловый эфир V, т. пл. 43—44° (из воды, CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ + +23,4° (c 1,34). Р-р 7,5 *г* метилового эфира V в 200 *мл* C_6H_6 добавляют к эфирн. р-ру C_6H_5MgBr (из 69,4 *г* C_6H_5Br и 10,7 *г* Mg), смесь кипятят 8,5 часа, разлагают льдом и NH_4Cl, продукт подвергают перегонке с паром и хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают $(C_6H_5)_2$, а вымыванием смесью петр. эфира с эфиром выделяют смесь 15,15-дифенилдигидрокативола-15 и продукта его дегидратации (8 *г*), которую кипячением с йодом в среде C_6H_6 (3 часа) переводят в VI, выход 5 *г* (очищают хроматографированием на Al_2O_3, вымывают петр. эф.), $n^{25}D$ 1,5596, $[\alpha]^{24}D$ +110° (c 4,91). 2 *г* VI окисляют CrO_3 в CH_3COOH (100°, 3 часа) до VII, т. пл. 89—90° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ + +51,0° (c 0,56); метиловый эфир, т. пл. 54°. В условиях получения VI 6,2 *г* метилового эфира VII превращают в VIII (очищают хроматографированием на Al_2O_3, вымывают петр. эф.), т. пл. 118,5—119° (из эф.-сп.). 5 *г* VIII озонируют в среде $CHCl_3$ (0°, 1,5 часа), озонид разлагают кипящей водой, эфиром извлекают бензофенон и IX (масло); семикарбазон IX, т. пл. 201,5—202,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{31}D$ +66,6° (α 0,242, c 0,726 в $CHCl_3$, l 0,5). IX получен также бромированием хлорангидрида V, последующей этерификацией неопентиловым спиртом, дегидробромированием и озонированием. К р-ру 1 *г* метилового эфира и 1 *мл*

Ia.X R = $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2COOH$

амилнитрита в 5 *мл* $CHCl_3$ добавляют при −60° 0,7 *мл* HCl, т-ру поднимают до ~20°, р-ритель отгоняют в вакууме, продукт р-ции хроматографируют (в C_6H_6) на Al_2O_3. Смесью C_6H_6 с эфиром вымывают XI, выход 0,64 *г*, т. пл. 121,5—122° (из водн. CH_3OH). Озонированием I в среде этилацетата при −50° получают X, выход ~30%, т. пл. 137—138° (из водн. CH_3OH). $[\alpha]D$ определены в спирте. Приведены данные об УФ-спектрах VI и VIII и об ИК-спектре IX. Ср. РЖХим, 1956, 6896.

Л. Бергельсон

71745. Терпеноиды. XXV. Структура думортьеригенина — тритерпена кактусов. Дьерасси, Робинсон, Томас (Terpenoids. XXV. The structure of the cactus triterpene dumortierigenin. Djerassi Carl, Robinson C. H., Thomas D. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5685—5691 (англ.)

Расщепление думортьеригенина (I), выделенного

XUM

из *Lemaireocereus dumortieri* и превращение его в эритродиол (**II**) показали, что **I** является 28→21-лактоном 15β, 22α-диоксиолеаноловой к-ты. Омыление

I R = β-OH, R′=H_2, R″=α-OH; **II** R = R″ = H, R′ = H_2; **III** R=β-$OCOCH_3$, R′=H_2, R″= O; **IV** R = R′= β-OH; **V** R = β-$OCOCH_3$, R′=O; **VI** R = R′= O; **IX** R = β-$OCOCH_3$, R′= O, R″= α-$OCOCH_3$; **X** R = R′= R″= O; **XII** R = R″=$COCH_3$, R′=β-OH; **XIII** R = R″ =$COCH_3$; R′= O; **XIIV** R =R″= $COCH_3$, R′= α-OH

6,6 *г* диацетата **I** (**Ia**) позволило получить 0,7 *г* **Ia**, 3,1 *г* 3-ацетата **I** (**Iб**) и 2,3 *г* **I**. Окислением 2 *г* **Iб** CrO_3 в водн. ацетоне (30 мин., 5—10°) и хроматографированием получено 1,1 *г* 3-ацетата 15,28-лактона-15β-окси-22-кетоолеаноловой к-ты (**III**), т. пл. 324—328°. Кипячение 200 *мг* **III** с метанольным KOH в диоксане (1 час) и хроматографирование на Al_2O_3 привели к 95 *мг* Δ^{12}-28-норолеанендиол-3β,15β-она-22 (**IV**) т. пл. 233—238° (из CH_3OH-хлф.). Декарбоксилированием 400 *мг* **III** с последующим ацетилированием получено 120 *мг* 3-ацетата **IV** (**IVa**), т. пл. 231—237° (из CH_3OH-хлф.), [α]*D* +10°, неизменяющегося при кипячении (3 часа) с CH_3COOH и HCl-к-той. 175 *мг* **IVa** при окислении CrO_3 и H_2SO_4 в ацетоне дали 55 *мг* ацетата Δ^{12}-28-норолеаненол-3β-диона-15,22 (**V**), т. пл. 275—280° (из CH_3OH-хлф.), [α]*D* −2°. Аналогичная обработка 200 *мг* **III** метанольным KOH, окисление нейтр. фракции CrO_3 в CH_3COOH (12 час., 23°) и хроматографирование привели к 80 *мг* Δ^{12}-28-норолеанентриона-3,15,22 (**VI**), т. пл. 240—245° (из CH_3OH), [α]*D* +11°. Аналогично 300 *мг* думортьеригениндиона (**VII**) дали в этих условиях 200 *мг* **VI**, т. пл. 240—245°. При обработке **VII** метанольным KOH и хроматографировании получены два изомера Δ^{12}-28-норолеаненол-15β-диона-3,22 (**VIII**) с т. пл. 232—238° (из CH_3OH-хлф.), [α]*D* +25°, и т. пл. 226—231° (из CH_3OH), [α]*D* +31°. Окисление 150 *мг* **Ia** CrO_3 в CH_3COOH (120°, 2 часа) превратило его в 45 *мг* диацетата 11-кетодумортьеригенина (**IX**), т. пл. 345° (разл.; из CH_3OH-хлф.), который (1,2 *г*) при кипячении с водно-метанольным K_2CO_3 (40 мин.) и хроматографировании дал 600 *мг* 3-ацетата 11-кетодумортьеригенина (**IXa**), т. пл. 345°, [α]*D* −24° и 11-кетодумортьеригенин (**IXб**), т. пл. 334—338° (из CH_3OH-хлф.), [α]*D* −22°. Окислением **IXб** CrO_3 и H_2SO_4 в ацетоне получен 3,11,22-трикетон (**X**), т. пл. 315—320° (из CH_3OH-хлф.), [α]*D* −10°, а аналогичная обработка 290 *мг* **XIa** привела к 200 *мг* 3-ацетата 11,22-диона (**Xa**), т. пл. 321—327° (из CH_3OH), [α]*D* −27°. Обработка 250 *мг* **III** $(CH_2SH)_2$ и $HClO_4$ в C_6H_6 (20°, 5 мин.) позволила получить меркапталь **III**, выход 70%, т. пл. 333—336° (из CH_3OH-хлф.), который (1,5 *г*) десульфурировался скелетным Ni в спирте (18 час.), дав 1 *г* ацетата 22-дезоксидумортьеригенина (**XI**), т. пл. 336—339° (из CH_3OH-хлф.), [α]*D* −21°. Восстановлением 1 *г* **XI** $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (20°, 19 час.) и ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ и пиридином получено 0,46 *г* 3,28-диацетата Δ^{12}-олеанентриола-3β,15β,28 (**XII**), т. пл. 251—255° (из CH_3OH-хлф.), [α]*D* +53°, который окислялся CrO_3 и H_2SO_4 в ацетоне в диацетат Δ^{12}-олеанендиол-3β,28-она-15 (**XIII**), 85%, т. пл. 229—232° (из CH_3OH-хлф.), [α]*D* +21°, омыленный метанольным KOH (75°, 30 мин.) в Δ^{12}-олеанендиол-3β,28-он-15 (**XIIIa**), т. пл. 246—250° (из CH_3OH-хлф.), [α]*D* +31°. Восстановление 250 *мг* **XIII** Li в жидком NH_3 и CH_3OH с последующим ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (0°, 4 часа) и хроматографированием позволило получить 170 *мг* 3,28-диацетата Δ^{12}-олеанентриола-3β,15α,28 (**XIV**), т. пл. 260—265° (из хлф.-CH_3OH), [α]*D* +57°. Кипячение 100 *мг* **XIV** с $POCl_3$ в пиридине (2 часа) превратило **XIV** в диацетат $\Delta^{12,15}$-олеадиендиола (**XV**), выход 65 *мг*, т. пл. 210—212° (из хлф.-CH_3OH), [α]*D* +53°, полученный также из метилового эфира ацетата Δ^{15}-дегидроолеаноловой к-ты путем восстановления $LiAlH_4$ и ацетилирования. Гидрированием 43 *мг* **XV** на PtO_2 в CH_3COOH получено 28 *мг* диацетата **II**, т. пл. 182—185° (из хлф.-CH_3OH), [α]*D* +62°. Метиловый эфир ацетата Δ^{21}-дегидроолеаноловой к-ты (220 *мг*) при восстановлении $LiAlH_4$ в эфире (6 час.) и ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 12 час.) дал 110 *мг* диацетата $\Delta^{12,21}$-олеадиендиол-3β,28 (**XVI**), т. пл. 182—185° (из водн. сп.), [α]*D* +38°. 250 *мг* **IVa** кипятят с CH_3COOH и HCl (к-той) (4 часа), продукт хроматографируют, выделяют 110 *мг* ацетата $\Delta^{14,16}$-28-норолеадиенол-3β-она-22 (**XVII**), т. пл. 240—245° (из CH_3OH-хлф.), [α]*D* −63°, аналогично **VIII** дал $\Delta^{14,16}$-28-норолеадиендион-3,22 (**XVIII**), выход 65%, т. пл. 192—196° (из сп.), [α]*D* —47°. Окислением **Ia** N-бромсукцинимидом получены бромотриен, т. пл. 264—269°, и $\Delta^{9(11)}\Delta^{12}$-диен (?), т. пл. 224—234°. Все [α]*D* определены в $CHCl_3$. Для **IV**, **IVa**, **VI**, **IX**, **IXa**, **X**, **Xa**, **XI**, **XIIIa**, **XVII** и **XVIII** приведены ИК-характеристики, для **VI**, **IX**, **XVII** и **XVIII** — УФ-характеристики. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1957, 57611.

А. Камерницкий

71746. Соединения, выделенные из масла *Centalla asiatica*. Часть II. Строение тритерпеновых кислот. Бхаттачария (Constituents of *Centalla asiatica*. Part II. Structure of the triterpene acids. Bhattacharyya S. C.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 9, 630—634 (англ.)

Предложены структурные ф-лы для центоновой (**I**), центиновой (**II**) и центеллиновой (**III**) к-т (см. часть I, РЖХимБх, 1957, 18992). Автор предполагает что **I**, **II** и **III** относятся к группе α-амирина, поскольку азиатовая к-та (**IV**), выделенная ранее из мадагаскарской *Centalla asiatica*, также является производным α-амирина (РЖХим, 1953, 1740). **I** не дает р-ций

Ia R = OH
IIa R = O

на карбонильную и алкоксильную группу и не поглощает в УФ-области. Метиловый эфир **I** (**V**) не гидролизуется при длительном воздействии к-т и щелочей, что указывает на связь COOH-группы с третичным C-атомом. Двойная связь **I** не гидрируется на Pt и находится в γ,δ-положении к COOH-группе, о чем свидетельствует образование монобромлактона при действии Br_2 на р-р **I** в CH_3OH. При дегидрировании **I** с Se (350—400°, 48 час.) образуется 1,2,7-триметилнафталин, следы фенолов и небольшое кол-во в-ва, близкого к ди- или триметилпицену по т-ре плавления (298°) и т-ре возгонки (250—305°/10^{-3} *мм*). Ацетилирование **I** приводит к триацетильному производному, т. пл. 166—169°, $[\alpha]^{20}D$ +5,1° (*c* 0,834; в сп.). Метиловый эфир последнего, т. пл. 160°, $[\alpha]^{20}D$ +7,0° (*c* 1,142;

в сп.), содержит одну третичную OH-группу, не способную ацетилироваться, что отличает **I** от **IV**. Образование CH_2O при нагревании **I** с Cu-бронзой до 350—380° доказывает присутствие первичной OH-группы в **I**. По аналогии с другими тритерпеновыми к-тами, автор предполагает, что оксиметильная группа связана с $C_{(1)}$. При окислении **I** HJO_4 получено в-во $C_{30}H_{46}O_6$ (**VI**), т. размягч. 185°, т. разл. 202—205°, $[\alpha]^{19}D$ +91,6° (*c* 1,27; в пиридине), содержащее одну альдегидную группу и одну кетогруппу, которая в связи с пространственными затруднениями не дает карбонильных производных (при действии избытка семикарбазида образуется только моносемикарбазон). **VI** не поглощает в УФ-области и, следовательно, не является α,β-ненасыщ. карбонильным соединением. На основании изложенного автор приписывает **I** структуру (**Ia**), а **II** — структуру (**IIa**). **III** содержит первичную OH-группу (проба с Cu-бронзой) и α-гликолевую группировку, расположенную вероятно так же, как у **I**. Ацетильное производное **III**, $[\alpha]^{18}D$ −7,28° (*c* 1,51; в сп.). Автор считает, что **III** является изомером **I**, отличающимся конфигурацией гликолевой группировки. В этом случае продукты окисления **I** и **III** HJO_4 должны быть идентичными. Однако ввиду аморфности последних их сопоставление затруднительно.
В. Черкаев

71747. О кетолах 18α- и 18β-глицерретиновой кислоты. Логеман, Лаурия, Тозолини (Über Ketole ler 18α- und 18β-Glycyrrhetinsäure. Logemann Willy, Lauria Franco, Tosolini Giampaolo), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 601—604 (нем.)

Исходя из 18β-глицерритиновой к-ты (**I**), получены 3,11-дикето-Δ^{12}-18α-олеаненкарбоновая-12 к-та (**II**), 3,11-дикето-20-(ω-ацетоксиацетил)-Δ^{12}-18β-олеанен (**III**) и его 18α-изомер (**IV**). Установлено, что **I—III** в пробе на инородные тела обладают активностью подобной кортизону (особенно **III**), однако они имеют ясно выраженную способность к удержанию воды, что делает невозможным их применение для терапии артрита. К суспензии 0,5 *г* 3-ацетата **I** (**Ia**) в 2,5 *мл* абс. пиридина и 50 *мл* абс. эфира прибавляют 2,2 *мл* $SOCl_2$, оставляют на 2 часа и получают 0,48 *г* хлорангидрида **Ia**, т. пл. 275°. При обработке (1 час, −10°) 0,4 *г* последнего в 300 *мл* эфира эфир. р-ром CH_2N_2 получают 0,3 *г* ацетата 11-кето-20-(ω-диазоацетил)-Δ^{12}-18β-олеаненола-3β, т. разл. 202°, 0,5 *г* которого при нагревании (20 час., 95) с 10 *мл* 1%-ного р-ра CH_3COONa в CH_3COOH дают ацетат 11-кето-20-(ω-ацетоксиацетил)-Δ^{12}-18β-олеаненола-3β (**V**), т. пл. 267°. При обработке 1 *г* **V** в 5 *мл* $CHCl_3$ 10 *мл* насыщ. эфир. р-ра HCl получен ацетат 11-кето-20-(ω-хлорацетил)-Δ^{12}-18β-олеаненола-3β, т. пл. 264°, при нагревании которого с CH_3COONa в CH_3COOH вновь образуется **V**. При окислении 4,25 *г* **I** в 116 *мл* CH_3COOH р-ром CrO_3

I R = <(OH)(H), R′ = OH III R = O, R′ = CH_2OCOCH_3

по Килиани (Kiliani H., Merk B., Ber. dtsch. Chem. Ges., 1901, **34**, 3564) получают 3 *г* 18β-изомера **II** (**VI**), т. пл. 295°, $[\alpha]^{20}D$ +184° (*c* 0,44; хлф.). Смесь 1 *г* **VI**, 60 *мл* C_6H_6 и 15 *мл* $SOCl_2$ кипятят 3 часа, получают 0,17 *г* хлорангидрида **VI**, т. пл. 242°. При нагревании 0,1 *г* последнего с 10 *мл* CH_3OH получают метиловый эфир **VI**, т. пл. 240°. Обработка р-ра 1 *г* хлорангидрида **VI** в смеси 60 *мл* C_6H_6 и 60 *мл* эфира 30%-ным эфир. р-ром CH_2N_2 приводит к 3,11-дикето-20-(ω-диазоацетил)-Δ^{12}-18β-олеанену, т. разл. 200°, при нагревании 0,29 *г* которого (12 час., 90°) с 10 *мл* 1%-ного р-ра CH_3COOK в CH_3COOH получено 0,26 *г* **III**, т. пл. 210°, $[\alpha]^{20}D$ +167° (*c* 1,11; хлф.). Смесь 1,5 *г* **VI** в 50 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* конц. HCl кипятят 4 часа и получают **II**, т. пл. 331—332°, $[\alpha]^{20}D$ +107,8° (*c* 0,52; хлф.). Смесь 7,8 *г* **II**, 400 *мл* абс. C_6H_6 и 12 *мл* $SOCl_2$ нагревают 4 часа и получают 2,8 *г* хлорангидрида **II**, т. пл. 247° (разл.). Из хлорангидрида **II** получают диазокетон, т. разл. 207°, а из него **IV**, т. пл. 198°, $[\alpha]^{20}D$ + +116° (*c* 0,91; хлф.).
С. Ананченко

71748. Строение андрографолида. IV. Кондо, Оно (Andrographolide の構構研究. 第4報. 近藤平三郎，小野稜樁)，乙卯研究所年報， Ицуу кэнкюсё нэмпо, Anual Rept. ITSUU Lab., 1955, № 5, 34—37 (японск.), 89—93 (англ.)

При окислении андрографолида (**I**) в ацетоне (2—3°) кол-вом $KMnO_4$, эквивалентным 1, 2 атома O_2, получено нерастворимое в воде и эфире в-во (**II**) состава $C_{10}H_{16}O_4$, $C_{12}H_{18}O_5$ или $C_{13}H_{20}O_5$, выход 8%, т. пл. 206° (из сп.), мол. в. ~260, не содержит ни COOH-группы, ни активной альдегидной или кетогруппы, содержит 2 или 3 OH-группы. При ацетилировании **II** 3-кратным нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ получен, по-видимому, ди- или триацетил-γ-лактон (**III**), т. пл. 190° (из эф.); число омыления 443; омыление приводит к **II**. Приведены кривые ИК-спектров **I**, **II** и **III**. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 68969.
Р. Топштейн

71749. Фотохимические реакции. Сообщение 1. Катализируемая светом диенонфенольная перегруппировка. Дутлер, Босхард, Егер (Photochemische Reaktionen. 1. Mitt. Lichtkatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerung. Dutler H., Bosshard H., Jeger O.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 494—498 (нем.; рез. англ.)

Показано, что при длительном освещении УФ-р-ра ацетата 1-дегидротестостерона (**I**) в диоксане имеет место диенонфенольная перегруппировка и образуется смесь, состоящая из кетонных и фенольных продуктов. Хроматографированием этой смеси на Al_2O_3 и силикагеле выделено 8 соединений, из которых идентифицированы 17-ацетат 1-метилэстрадиол, т. пл. 175—176°, $[\alpha]D$ +139° (*c* 0,69) и 17-ацетат, 4-метил-$\Delta^{1,3,5(10)}$-эстратриендиол-1,17β (**II**), т. пл. 194—195°, $[\alpha]D$ +152 (*c* 0,78), диацетат **II**, т. пл. 134—135°, $[\alpha]D$ +143° (*c* 0,68). Описаны свойства остальных 6 продуктов и предложены возможные структуры. Ацетоксифенол, т. пл. 203—204°, $[\alpha]D$ +39° (*c* 0,68), диацетат $C_{23}H_{30}O_4$, т. пл. 141—142°, $[\alpha]D$ +46° (*c* 0,78), получается также при катализируемой к-тами диенонфенольной перегруппировки **I**. Ацетоксифенол, т. пл. 170—171° $[\alpha]D$ +55° (*c* 0,8), его диацетат (**III**), т. пл. 150—151°, $[\alpha]D$ +54° (*c* 0,65). Тетрациклич. дважды ненасыщ. кетон $C_{21}H_{28}O_3$, т. пл. 157—158° $[\alpha]D$ −15° (*c* 0,65). При гидрировании его образуется тетрагидропроизводное $C_{21}H_{32}O_3$, т. пл. 105—107°, $[\alpha]D$ +4° (*c* 0,69). Тетрациклич. дважды ненасыщ. кетон, т. пл. 148—149°, $[\alpha]D$ +256° (*c* 0,85), при гидрировании образуется тетрагидропроизводное, т. пл. 109—112°, диацетат которого идентичен с **III**. Пентациклич. ненасыщ. кетон, т. пл. 161—162°, $[\alpha]D$ −145° (*c* 0,7), при гидрировании которого образуется дигидропроизводное $C_{21}H_{30}O_3$, т. пл. 164—165°, $[\alpha]D$ +37° (*c* 0,81). Пентациклич. ненасыщ.

кетон, т. пл. 174—175°, $[\alpha]D$ +296° (*c* 0,45), при гидрировании его образуется изомерное **IV** дигидропроизводное, т. пл. 156—157° $[\alpha]D$ —49° (*c* 0,27). Показано, что при кратковременном освещении **I** образуются, наряду с исходным, описанные выше тетра- и пентациклич. кетоны, и предположено, что они являются возможными промежуточными продуктами в катализируемой светом диенонфенольной перегруппировки. Приведены данные УФ- и ИК-спектров полученных соединений. С. Ананченко

71750. Промежуточные продукты для полного синтеза стероидов. Определение абсолютной конфигурации измерением вращения плоскости поляризации в спектре. Дьерасси, Клайн (Intermediates in the total synthesis of steroids. Allotment of absolute configuration by rotatory dispersion measurements. Djerassi Carl, Klyne W.), Chemistry and Industry, 1956, № 37, 988—990 (англ.)

Абсолютные конфигурации антиподов синтетич. *цис-син-транс*-производных (+)-пергидрофенантренонов-14 (I) и (—)-пергидрофенантренонов-14 (II), замещ. по C_3 (кето- или 3β-оксигруппа) и C_{14} (H или CH_3), синтезированных ранее (Cornforth J. W., Robinson R., J. Chem. Soc., 1949, 1855), определены путем сравнения $\Delta[M]D$ с данными, полученными для природных 5α и 5β-продуктов с заведомым *цис-анти-транс*-сочленением колец (III). Определение $[M]D$ для **I, II** и **III** показало, что конфигурации **I** и **III** идентичны. Кроме того, изучение кривых [α] для области ∼ 300 *мμ* (кетогруппа) показало, что они зеркальны для антиподов **I** и **II** и подобны для **I** и **III**. На этом основании сделан вывод о том, что **I** имеет 5α, 8β, 9α, 10α-конфигурацию водородных атомов. А. Камерницкий

71751. Синтез *транс*-$\Delta^{4,9}$-стерадиенона-3. Гриненко Г. С., Максимов В. И., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 6, 1059—1062

Транс-$\Delta^{4,9}$-стерадиенон-3 (I) синтезирован исходя из 3-(*n*-метоксифенил)-Δ^2-циклопентенон-1-уксусной-2 к-ты (II), т. пл. 145,5—146°; метиловый эфир (III), т. пл. 88—89°. Гидрирование **II** в щел. и нейтр. среде в присутствии Pd/$CaCO_3$ (∼ 20°, давл. 3—5 *ат*) приводит к образованию *транс*-3-(*n*-метоксифенил)-циклопентанон-1-уксусной-2 к-ты (**IV**), выход 77%, т. пл. 106,5—107,5°, *цис*-2-(*n*-метоксифенил)-циклопентануксусной к-ты (*цис*-**V**), выход 8,5%, т. пл. 73—74°, и лактона *син-цис*-3-(*n*-метоксифенил)-циклопентанол-1-уксусной-2 к-ты, выход 5,8%, т. пл. 67—68°. При гидрировании **II** в кислой среде в присутствии Pd/C или Pd/$BaSO_4$ (∼20°) образуется только *цис*-**V**. Восстановлением **IV** по Клемменсёну получена *транс*-**V**, т. пл. 55—56°. При циклизации *цис*- и *транс*-**V** получены соответственно *цис*-4-кето-6-метокси-1,2-циклопентано-1,2,3,4-тетрагидронафталин (*цис*-**VI**), выход ∼100%, т. пл. 27—29°, и *транс*-**VI**, выход 70%, т. пл. 95,5—96,5°.

OCH_2CH_2OH O= O X $C_6H_4OCH_3$-*n*

Цис- и *транс*-**VI** восстановлением $LiAlH_4$ переведены в *цис*-4-окси-6-метокси-1,2-циклопентано-1,2,3,4-тетрагидронафталин (*цис*-**VII**), т. пл. 72—73°, и *транс*-**VII**, т. пл. 92—93°. При восстановлении *цис*- и *транс*-**VII** 50 *экв* Li в жидком NH_3 и спирте с колич. выходом образуются *цис*- и *транс*-6-метокси-1,2-циклопентано-1,2,3,4,5,8-гексагидронафталины, при кипячении которых с разб. HCl получены соответственно *цис*-1,2-циклопентано-Δ^5-окталон-6(*цис*-**VIII**), т. кип. 107—111°/0,55 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 173—175°, и *транс*-**VIII**, т. пл. 54—55°; ДНФГ, т. пл. 202—203,5°. При конденсации *транс*-**VIII** с $CH_3COCH=CH_2$ в присутствии C_2H_5ONa (т-ра от —5 до —10°) получен альдоль, который при дегидратации нагреванием с KOH в CH_3OH дал **I** (масло); ДНФГ, т. пл. 253,5—254°. Синтезировать аналоги **I**, содержащие в положении 17 кислородный заместитель, не удалось. При попытке циклизовать **IV** получен лактон енольной формы **IV** (**IX**), т. кип. 148—150°/0,35 *мм*. Этиленкеталь **IV** (т. пл. 123—124°) при действии жидкого HF дал 5-(*n*-метоксифенил)-8-(β-окси)-этокси-2-кето-1-оксибицикло-(0,3,3)-октан (**X**), выход ∼ 100%; ацетат — маслообразное в-во. При восстановлении **IV** $NaBH_4$ получены анти-*транс*-3-(*n*-метоксифенил)-циклопентанол-1-уксусная-2 к-та (**XI**), выход 73,6%, т. пл. 86—87°, и лактон анти-*цис*-изомера (**XII**), выход 24%, т. пл. 141—142°. Ацетат **XI**, т. пл. 91,5—92,5°, в условиях различных методов циклизации дал только **XII**, выход ∼ 100%. Приведены данные УФ-спектров для **I, II, III**, *цис*- и *транс*-**VI**, *цис*- и *транс*-**VIII** и **IX** и ИК-спектров для **X**. В. Коптюг

71752. Изучение стероидов, содержащихся в японских растениях. Сообщение XII. Некоторые новые источники диосгенина. Такэда, Оканиси, Симаока (邦產植物ステリン成分の研究. 第 12 報. Diosgenin の新原料植物. 武田健一，岡西爲人，島岡有昌），藥學雜誌， Якутаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 4, 445—447 (японск.; рез. (англ.)

Диосгенин (I) выделяют из листьев, цветов и незрелых плодов *Heloniopsis japonica* Maxim, корневищ и корней *Reineckia carnea* Kunth. цветов *Aspidistra elatior*, всего растения *Clintonia udensis* Trautr u Mey и корневищ и корней *Liliope kereana* (Palib) Nakai. Наряду с **I** из второго растения выделяют сапогенин, т. пл. ∼ 260°, и сапонин т. пл. 282° (разл.), неизвестного строения. Растительные образцы экстрагируют горячим CH_3OH, гидролизуют водно-спиртовым р-ром HCl и хроматографируют в $CHCl_3$-C_6H_6 (2 : 98). Из 180 *г* образца первого растения выделяют 1,15 *г* **I**. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1957, 19565. Н. Швецов

71753. О стероидах. Сообщение 135. Микробиологическое расщепление стероидов. Синтез *d*-альдостерона. Фишер, Шмидлин, Ветштейн (Über Steroide. 135 Mitteilung. Mikrobiologische Spaltung razemischer Steroide. Synthese von *d*-Aldosteron. Vischer E., Schmidlin J., Wettstein A.), Experientia, 1955, **12**, № 2, 50—52 (нем.; рез. англ.)

Осуществлена последняя стадия синтеза *d*-альдостерона (I). Рацемич. 11,18-лактопрегнендион-3,20-ол-11β (II) под влиянием бактерий *Ophiobolus herpotrichus* (Fr.) Sacc. превращается в смесь *d*-21-оксипроизводное II (III), т. пл. 208—220°, $[\alpha]^{27}D$ + 120±10° (*c* 0,171; ацетон), и *l*-формы **I**, разделенную с помощью хроматографии на бумаге. Строение **III** подтверждено ИК-спектрами (приведены кривые). Стереоспецифич. микробиологич. действие на *d*-формы стероидов осуществлено и на других примерах. Под влиянием бактерий *Didymella lycopersici* Kleb. рацемич. альдостерон дает смесь *d*-1-дегидроальдостерона (21-моноацетат, т. пл. 182—183°) и *l*-альдостерона. Аналогично *d,l*-кортизон превращают в смесь *d*-1-дегидрокортизона и *l*-кортизона. *d,l*-Эстрон переходит под влиянием прессованных дрожжей в *d*-эстрадиол-3,17 и *l*-эстрон. Сообщение 134 см. РЖХимБх, 1957, 16352. Г. Сегаль

71754. Окисление холестерина йодной кислотой. Грейбер, Снодди, Арнолд, Уэндлер (The oxidation of cholesterol by periodic acid. Graber R. P., Snoddy C. S., Jr, Arnold H. B., Wendler N. L.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1517—1518 (англ.)

ХИМ

Показано, что при обработке холестерина (I) HJO_4 в водн. тетрагидрофуране при ~20° образуется холестантрион-3β,5α,6β (II). Если указанную р-цию проводить при более высоких конц-ях HJO_4 и в течение более длительного времени, образуется холестандиол-3β,5α-он-6 (III). Превращение I в II происходит, по мнению авторов, через образование промежуточной 5,6-окиси I (IV) по схеме, описанной ранее (РЖХим, 1956, 78515). Авторы считают далее, что III является продуктом расщепления образующегося при взаимодействии IV с HJO_4 промежуточного йодного эфира II (V). При обработке II в условиях получения III из I образования III не наблюдалось. Р-р 0,003 моля I в 50 *мл* тетрагидрофурана (VI) обрабатывают р-ром 0,009 моля $HJO_4 \cdot 2H_2O$ в 15 *мл* воды и перемешивают 94 часа при ~20°. Обрабатывают избытком 10%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$, удаляют VI в вакууме, масло экстрагируют этилацетатом. Экстракт промывают, сушат, упаривают в вакууме и получают *транс*-II, выход 62,2%, т. пл. 235—240° (из водн. сп. и этилацетата); 3,6-диацетат, т. пл. 168—170°. При окислении II CrO_3 в CH_3COOH образуется холестанол-5α-дион-3,6, т. пл. 237—241,5°. При проведении вышеописанной р-ции в присутствии 0,009 моля формалина или при замене HJO_4 на $NaJO_4$ превращения I в II не происходит. Использование водн. CH_3OH вместо VI снижает скорость указанной р-ции, а повышение т-ры повышает ее, но образующийся при этом продукт имеет заниженную т-ру плавления; при ~20° р-ция заканчивается через 48 час. К р-ру 4,286 *г* (0,01 моля) ацетата I в 150 *мл* VI приливают р-р 0,03 моля $HJO_4 \cdot 2H_2O$ в 45 *мл* воды, перемешивают 95 час. при ~20°, обрабатывают аналогично описанному выше и получают 3β-ацетат II (VII), выход 1,305 *г*, т. пл. 204—206,5° (из CH_3OH). Р-р 0,01 моля I в 150 *мл* VI обрабатывают р-ром 0,1 моля $HJO_4 \cdot 2H_2O$ в 55 *мл* воды, через 7 дней при ~20° обрабатывают как обычно, получают 4,25 *г* кристаллич. продукта, из которого после ацетилирования в пиридине при 20° и хроматографирования на Al_2O_3 выделяют 3β-ацетат III (VIII), выход 0,71 *г*, т. пл. 235—239° (из эф.). Действие N-бромсукцинимида на II (с последующим ацетилированием) или VII также приводит к VIII. М. Бурмистрова

71755. Стероиды. LXXXIII. Синтезы 2-метил- и 2,2-диметилзамещенных аналогов гормонов. Рингольд, Розенкранц (Steroids. LXXXIII. Synthesis of 2-methyl and 2,2-dimethyl hormone analogs. Ringold H. J., Rosenkranz G.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1333—1335 (англ.)

При конденсации тестостерона, 17α-метилтестостерона, андростанол-17β-она-3 (I) и 17α-метиландростанол-17β-она-3 (II) с $(COOC_2H_5)_2$ в C_6H_6 в присутствии NaH образуются этиловые эфиры соответствующих 2-оксалилпроизводных, при метилировании которых CH_3J в кипящем ацетоне в присутствии K_2CO_3 и последующей обработке продуктов р-ции C_2H_5ONa в спирте получают соответственно 2α-метилтестостерон (III), т. пл. 155—157°, $[\alpha]^{20}D$ +116° (хлф.); 2α,17α-диметилтестостерон, т. пл. 150—152°, $[\alpha]^{20}D$ +82° (хлф.); 2α-метиландростанол-17β-он-3 (IV), т. пл. 152—154°, $[\alpha]^{20}D$ +32° (сп.), и 2α,17α-диметиландростанол-17β-он-3 (V), т. пл. 151—154°, $[\alpha]^{20}D$ +8° (хлф.). При взаимодействии III и $(CH_2OH)_2$ получают 3-этиленкеталь 2α-метил-Δ^5-андростенол-17β-она-3 (VI), т. пл. 175—178°, $[\alpha]^{20}D$ +41° (C_5H_5N), при гидрировании которого в CH_3OH в присутствии Pd/C и последующем гидролизе образуется IV. Окислением VI CrO_3 в C_5H_5N получают 3-этиленкеталь 2α-метил-Δ^5-андростендиона-3,17, т. пл. 206—210°, $[\alpha]^{20}D$ +51° (C_5H_5N), дающий при обработке CH≡CK 3-этиленкеталь 2α-метил-17α-этинил-Δ^5-андростенол-17β-она-3 (VII), т. пл. 224—227°, $[\alpha]^{20}D$ −63° (C_5H_5N). Гидролизуя VII, получают 2α-метил-17α-этинилтестостерон (VIII), т. пл. 175—178°, $[\alpha]^{20}D$ +3° (хлф.). При гидрировании VIII (в присутствии $Pd/CaCO_3$) в C_5H_5N образуется 2α-метил-17α-винилтестостерон, т. пл. 159—162°, $[\alpha]^{20}D$ +89° (хлф.), а в диоксане — 2α-метил-17α-этилтестостерон, т. пл. 141—143°, $[\alpha]^{20}D$ +88° (хлф.). При метилировании I и II CH_3J в *трет*-C_4H_9OH в присутствии *трет*-C_4H_9OK получают соответственно 2,2-диметил-(IX) и 2,2,17α-триметил-(X)-андростанол-17β-оны-3, выходы IX и X 50%; IX, т. пл. 134—136°, $[\alpha]^{20}D$ + +72° (хлф.); X, т. пл. 117—120°, $[\alpha]^{20}D$ +53° (хлф.). Доказательство строения IX и X: ацетат IX (XI) (т. пл. 138—140°) бромируют с CH_3COOH 2 молями Br_2; полученное дибромпроизводное (т. пл. 180—181° $[\alpha]^{20}D$ +100° (хлф.)) обрабатывают коллидином (XII) и получают ацетат 2,2-диметил-4-бромтестостерона, т. пл. 151—153°, $[\alpha]^{20}D$ +82° (хлф.). При бромировании XI 1 молем Br_2 получают монобромпроизводное (т. пл. 146—148°, $[\alpha]^{20}D$ +13° (сп.)), дающее при действии XII ацетат 2,2-диметилтестостерона, т. пл. 171—173°, $[\alpha]^{20}D$ +44° (хлф.). Приведены данные УФ-спектров полученных в-в. III и IV подавляют развитие опухолей грудных желез крыс. Сообщение LXXXII см. РЖХим, 1957, 68978. В. Коптюг

71756. Новый стероид с прогестативным действием. Шульц (Ein neues Steroid mit progestativer Wirksamkeit. Schulz Gerhard), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 19, 448 (нем.)

Из продуктов окисления Δ^5-прегненол-3β-она-20 по Оппенауэру с помощью противоточного распределения и хроматографирования выделен новый стероид (I) состава $C_{24}H_{34}O_2$, выход 0,001%, т. пл. 154—156°, $[\alpha]^{20}D$ +193,1° (диоксан), $\lambda_{мак}$ 255 *мμ*; ИК-спектр сходен со спектром прогестерона (II). При гидрировании I поглощает 4 моля H_2. Авторы считают, что I обладает скелетом II, к которому присоединена изопропильная группа. В пробе Клауберга I показал такую же активность, как и II. А. Юдаева

71757. Кортикоидные гормоны и родственные им вещества. V. Фторированные 6-метилстероиды. Сперо, Томпсон, Линколн, Шнейдер, Хогг (Adrenal hormones and related compounds. V. Fluorinated 6-methyl steroids. Spero G. B., Thompson J. L., Lincoln F. H., Schneider W. P., Hogg J. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1515—1516 (англ.)

Описан синтез фторированных 6-метилированных аналогов кортикоидных гормонов, обладающих необыкновенно сильной глюкокортикоидной активностью, но не показывающих активности в пробах на удержание Na. При дегидратации 21-ацетата 6α-метил-$\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β,17α,21-диона-3,20 с помощью $SOCl_2$ в пиридине получен 21-ацетат 6α-метил-$\Delta^{1,4,9(11)}$-прегнатриендиол-17α,21-дион-3,20, т. пл. 192—194°, $[\alpha]D$ +18° (ацетон). По известному методу (РЖХим, 1954, 18117) последний через 9,11-бромгидрин был превращен в 21-ацетат 9β,11β-эпокси-6α-метил-$\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17α,21-диона-3,20 (I), т. пл. 260—265°, $[\alpha]D$ +60° (пиридин). При действии HF на I получен 21-ацетат 6α-метил-9α-фтор-$\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β, 17α,21-дион-3,20 (II), т. пл. 237—239°, $[\alpha]D$ +87° (ацетон). Гидролиз II с помощью $KHCO_3$ в CH_3OH дает 6α-метил-9α-фтор-$\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β,17α, 21-дион-3,20 (III), т. пл. 243—250° (с разл.), $[\alpha]D$ +93° (диоксан). Из III по измененной методике (РЖХим, 1957, 30792) получен 6α-метил-9α,21-дифтор-$\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-11β,17α-дион-3,20 (IV), т. пл. 262—274° (с разл.) $[\alpha]D$ +71° (ацетон). Аналогичным образом из 21-ацетата 6α-метил-Δ^4-прегнентриол-11β,17α,21-диона-3,20 получены следующие соединения: 21-ацетат

6α-метил-$\Delta^{4,9(11)}$-прегнадиендиол-17α,21-дион-3,20, т. пл. 175—176°, [α]D +91° (хлф.); 21-ацетат 6α-метил-9α-бром-Δ^4-прегнентриол-11β,17α,21-дион-3,20, т. пл. 153—155° (с разл.), [α]D +148° (хлф.); 21-ацетат 6α-метил 9β,11β-оксидо-Δ^4-прегнендиол-17α,21-дион-3,20, т. пл. 180—182°, [α]D +65° (хлф.): 21-ацетат 6α-метил-9α-фтор-Δ^4-прегнентриол-11β,17α,21-дион-3,20 (V), т. пл. 219—220°, [α]D +113° (ацетон), 6α-метил-9α-фтор-Δ^4-прегнентриол-11β,17α,21-дион-3,20 (VI), т. пл. 228—230°, [α]D +112° (ацетон) и 6α-метил-9α,21-дифтор-Δ^4-прегнендиол-11β,17α-дион-3,20 (VII), т. пл. 210—212°, [α]D + +89° (ацетон). По методу, примененному для получения IV, 6α-метил-Δ^4-прегнентриол-11β,17α,21-диона-3,20 был превращен в 6α-метил-21-фтор-Δ^4-прегнендиол-11β,17α-дион-3,20 (VIII), т. пл. 220—223°, а 6α-метил-$\Delta^{1,4}$-прегнадиентриол-11β,17α,21-дион-3,20 — в 6α-метил-21- фтор- $\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол- 11β,17α- дион- 3,20 (IX), т. пл. 216—222°. Соединения II—IX обладают более высокой глюкокортикоидной и антивоспалительной активностью, чем гидрокортизон (пробы на животных). III является в настоящее время в-вом с наибольшей глюкокортикоидной активностью (в 120 раз активнее гидрокортизона при введении parenterclly и в 190 раз при оральном введении). С. Ананченко

71758. *Бис*-гидроперекиси некоторых кетостероидов. Предварительное сообщение. Варнан, Жоли, Матьё, Веллю (*Bis*-hydroperoxydes de quelques cétosteroides. (Note préliminaire). Warnant Julien, Joly Robert, Mathieu Jean, Velluz Léon), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 331—332 (франц.)

При действии H_2O_2 на 3- и 20-кетостероиды в сухом р-рителе образуются *бис*-гидроперекисные соединения типа >C(OH)OOC(OH)<, которые под влиянием CH_3COOH или р-ра NH_3 в CH_3OH превращаются в исходные в-ва. 11-CO-группа при этом не затрагивается. У 21-ацилоксикетостероидов в указанных условиях реагирует только 3-CO-группа. Растворяют 2,5 *г* прогестерона (I) в 60 *мл* эфира с 4,5% H_2O_2 и после обработки получают 2,8 *г* смеси 3- и 20- *бис*-гидроперекисей, из которой при обработке эфиром или этилацетатом выделяют 3-*бис*-гидроперекись I, т. пл. 210°, [α]D +123±2° (*c* 0,5; тетрагидрофуран). Аналогичным образом из 5 *г* ацетата прегнанол-21-триона-3,11,20 (II) получают 3-*бис*-гидроперекись II, выход 92%, т. пл. 195—200°, [α]D+111,5±2° (*c* 1; ацетон), а из ацетата дезоксикортикостерона (III) — 3-*бис*-гидроперекись III, выход 95%, т. пл. 183—184°, [α]D +128±3° (*c* 0,5; тетрагидрофуран). 20 *г* ацетата прегнанол-3α-диона-11,20 растворяют в 300 *мл* эфира с 4,5% H_2O_2, упаривают р-р при 15—20°, барботируя в него CO_2 в течение 60 час., остаток промывают водой, сушат в вакууме, обрабатывают этилацетатом и эфиром, сушат в вакууме при 40° и получают соответствующую 20-*бис*-гидроперекись (IV), выход 87%, т. пл. 190°, [α]D +56±2° (*c* 1; ацетон), и диацетат IV, т. пл. 80—85°, [α]D +32±2° (*c* 1; ацетон). Р-р 0,5 *г* последнего в 2 *мл* 99%-ной HCOOH выдерживают 48 час. при ~20° обрабатывают водой, экстрагируют эфиром и получают диацетат тестандиол-3α,17β-она-11, т. пл. 180°, [α]D +52±2° (*c* 1; ацетон). М. Бурмистрова

71759. Выделение и идентификация тараксастерина из *Balanophora japonica* Makino. Ягисита (Isolation and identification of taraxasterol from *Balanophora japonica* Makino. Yagishita Kazuyoshi), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 20, № 2, 97 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 68970.

71760. Атидин — новый дитерпеновый алкалоид из *Aconitum heterophyllum*. Пельтье (Atidine, a new diterpene alkaloid from *Aconitum heterophyllum*. Pelletier S. W.), Chemistry and Industry, 1956, № 38, 1016—1017 (англ.)

Из 60 *кг* корней *Aconitum heterophyllum* выделен новый алкалоид — атидин (I). Способ выделения тот же, что и для атизина (Jacobs, Craig, J. biol. Chem., 1942, 143, 589), за исключением того, что фракция сильноосновных алкалоидов (310 *г*) в бензоле хроматографирована на Al_2O_3 (2400 *г*). Вымывание производили бензолом и смесью C_7H_8—CH_3OH (50 : 1); из последнего р-рителя получено 3 *г* I, т. пл. 182,5—183,5°, $[\alpha]^{20}D$ —47° (*c* 1,7; $CHCl_3$), $C_{22}H_{33}NO_3$, pK_a 7,53; хлоргидрат, т. пл. 204—215° (из ацетона). В-во содержит группы: OH, CO и $C{=}CH_2$. Диацетат I (II), аморфный, при омылении поташом в CH_3OH вновь дает I; хлоргидрат II, т. пл. 182—190° (из ацетона). Окисление реактивом Лемьё (РЖХим, 1956, 68783) указывает на присутствие конечных CH_2-групп. I восстановлен $NaBH_4$ в 80%-ном CH_3OH до аморфного дигидроатидина. При каталитич. восстановлении I получен аморфный тетрагидроатидин (III), p*Ka* 8,47. Из продуктов окисления III тетраацетатом Pb при 60° выделен глиоксаль (выход 26%), что указывает на присутствие в I этаноламинной группы (Leonard, Rebenstorf, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 49; РЖХим, 1955, 46028). По-видимому, I является третичным пятициклич. основанием типа дигидроатизина (РЖХим, 1957, 60702), причем CO-группа находится, вероятно, у $C_{(4)}$ или $C_{(2)}$ дитерпенового ядра (РЖХим, 1956, 32578). А. Лабенский

71761. Сила основности и пространственная конфигурация дитерпеновых алкалоидов веатхина и атизина. Уиснер, Эдуардс (The basicity and steric configuration of the diterpene alkaloids veatchine and atisine. Wiesner K., Edwards J. A.), Experientia, 1955, 11, № 7, 255—259 (англ.; рез. нем.)

Гарриин (I) дает при действии CH_3MgJ с колич. выходом метилдигидро-I (II), т. пл. 139—140°, тогда как веатхин (III) образует метилдигидро-III (IV) со значительно меньшим выходом (после противоточного распределения маслянистого продукта р-ции и кристаллизации пикрата, т. пл. 216—218°). Дегидрирование II дает 3,4-диметил-5-этилбенз-(h)-изохинолин (V), т. пл. 129°. 1,4-диметильный изомер V (VI) синтезирован из N-ацетильного производного 6-этил-β-метил-2-нафталинэтиламина (VII) путем циклизации с $POCl_3$ и последующего дегидрирования. Этим путем получен VI, т. пл. 44—45°. Дегидрирование IV селеном дает с хорошим выходом только 1-метил-6-этилфенантрен. I и III в водн. р-рах представляют собой равновесные смеси форм *a*, *b* и *c*. Выведены ур-ния: $([a] + [c])\,[H^+]/[b] = (K_1 + K_2)K_w/K_1K_2$ (1) и $[a]/[c] = K_2/K_1$ (2). Изучение в-в, являющихся модельными для I и III, показало, что атака такого рода протекает без пространственных препятствий в случае I и встречает сильные пространственные затруднения в случае III. Ур-ние (1) показывает, что III является

более сильным основанием, чем I, тогда как из ур-ния (2) следует, что для III эфир. форма (т. е. *c*) является более предпочтительной (?), чем для I. Это находится в согласии с данными предшествующих исследований. I при окислении $KMnO_4$ дает оксогарриин (VIII), а III — равные кол-ва двух изомерных оксовеатхинов (IX R = O, R′ = H_2) и (X R = H_2, R′ = O). Различие в поведении I и III обусловлено сильными пространственными затруднениями для карбиноламинной формы (*a*) и аналогичных производных III, сравнительно с подобными производными I. Получены 2 эпимерных основания строения (XI) (R = H, R′ = OH и R = OH, R′ = H) и их ацетаты. Сила основности всех 4 в-в оказалась приблизительно одинаковой (p*K* ~ 7,4), что указывает на незначительное взаимодействие OH- или $OCOCH_3$-группы с атомом N. В качестве вероятного пространственного строения алкалоидов *Garrya* OH-группе в III приписано квазиэкваториальное (КЭ) положение, отчасти вследствие того, что ацетильные производные в-в, имеющих конфигурацию III, образуются и омыляются значительно легче, чем их эпимеры. CH_3-группе тетрагидропроизводных приписана КЭ-конформация, так как производные III, имеющие частичную структуру (XII), устойчивы к щелочам. Так как изоатизин по всем своим р-циям и по силе основности подобен I и атизину, то этим для них подтверждаются частичные ф-лы, предложенные ранее (см. РЖХим, 1955, 557; 29058; РЖХим, 1957, 60702). В. Шпанов

71762. О конфигурации цевина. Капчан, Джонсон (On the configuration of cevine. Kupchan S. Morris, Johnson William S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3864—3865 (англ.)

Доказано β(аксиальное) положение $C_{(16)}$- и $C_{(20)}$-гидроксилов в цевине (I) (РЖХим, 1955, 49032). Гидрирование 3,4-диацетата 16-кето-I (РЖХим, 1957, 26983) с Pt из PtO_2 в 3,4-диацетат-I протекает стереонаправленно с образованием β-ориентированного гидроксила. Восстановление $NaBH_4$ 4-ацетата 16-кетоцевадин-D-ортоацетата (РЖХим, 1955, 23835) дает смесь 4-ацетата цевадин-D-ортоацетата (II) (Stoll A., Seebeck E., Helv. Chim. Acta, 1952, 35, 1942) и 4-ацетата 16-эпицевадин-D-ортоацетата (III), т. пл. 314—316° (разл.), $[\alpha]^{21}D$ +65° (*c* 1,17; $CHCl_3$). При щел. гидролизе II и III с последующей обработкой минер. к-той образуются соответственно 16-цевагенин-C-ортоацетат (IV R = β-OH) и 16-эпи-IV (V R = α-OH), т. пл. 276—279° (разл.; кристаллизуется с молекулой C_6H_6), $[\alpha]^{21}D$ —10 (*c* 1,22; $CHCl_3$). При действии $Pb(CH_3COO)_4$ IV реагирует значительно медленнее, чем V, что свидетельствует о *транс*-положении $C_{(16)}$- и $C_{(17)}$-гидроксилов у IV и *цис* у V. α-Ориентация $C_{(17)}$-гидроксила доказана (РЖХим, 1956, 16209) и, следовательно, $C_{(16)}$- и $C_{(20)}$-гидроксилы в IV имеют β-конфигурацию. Н. Корецкая

71763. Частичные асимметрические синтезы производных эфедрина под влиянием заместителей в боковой цепи и в ядре. IV. Новый синтез Dl-эфедрина и DL-псевдоэфедрина через производные N-метил-N-бензилаланина. Мюллер, Ренк (Eine neue Synthese des D,L-Ephedrins und DL,-Pseudoephedrins über Derivate des N-Methyl-N-benzyl-alanins. Partielle asymmetrische Synthesen von Ephedrin-Derivaten unter dem Einfluß von Seitenketten- und Kernsubstituenten IV. Müller Horst K., Renk Bodo), Liebigs Ann. Chem., 1956, 600, № 3, 239—243 (нем.)

Взаимодействием α-бромпропионовой к-ты (I) и ее эфира с метилбензиламином (II) получен DL-N-метил-N-бензилаланин (III). Аналогично синтезирован этиловый эфир III, дебензилированием и омылением которого получен DL-N-метилаланин (IV). Этиловый эфир III и диметиламид III реагируют с фенилмагнийбромидом (V) с образованием Dl-α-метилбензиламинопропиофенона (VI) — исходного в-ва для получения эфедрина и псевдоэфедрина. Разделить III на оптич. антиподы не удалось. К 15,3 *г* I прибавляют при перемешивании за 1 час 36,4 *г* II. Перемешивают 8 час. при ~ 20° и 1 час при 60°; из фильтрата при 80—86°/11 *мм* отгоняют избыток II и остаток кристаллизуют обработкой ацетоном при охлаждении; выход III, 42%, т. пл. 170—171° (из абс. сп. + эф.); хлоргидрат, т. пл. 142° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 90—91° (из водн. сп.). Действием PCl_5 на р-р III в ацетилхлориде получен хлоргидрат хлорангидрата III, выход 71%. К 18,1 *г* этилового эфира I прибавляют при 0° 24,2 *г* II. Через 5 час. экстрагируют эфиром, из эфир. р-ра выделяют этиловый эфир III, выход 80,5%, т. кип. 82—83°/1 *мм*; пикрат т. пл. 97° (из сп. и воды); дибензоил-L-тартрат, т. пл. 92—95°. Омылением эфира III, нагреванием с конц. HCl получен хлоргидрат III, выход 80%, из которого действием NH_3 в спирте получен III, выход 80%. 4,4 *г* этилового эфира III гидрируют на 0,2 *г* PtO_2 в 50 *мл* C_2H_5OH, получают этиловый эфир IV, выход 69,2%, т. кип. 53—55°/14 *мм*, омылением которого, как описано выше, получают IV. К 6,5 *г* бромангидрида I в 100 *мл* безводн. C_6H_6 прибавляют при перемешивании 14,5 *г* II и кипятят 8 час. Из фильтрата выделяют метилбензиламид III, выход 59%, т. кип. 187—192°/5 *мм*. 13,5 *г* диметиламида α-хлорпропионовой к-ты и 24,2 *г* II кипятят в 150 *мл* абс. C_6H_6 36 час. Из фильтрата выделяют диметиламид III, выход 46,1%, т. кип. 157—158°/5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 166—167° (из сп. + эф.). Р-цией 6,6 *г* этилового эфира III с V (из 5,7 *г* C_6H_5Br), разложением HCl, насыщением водн. р-ра NH_3 и экстракцией эфиром получают VI, выход 59,2%, т. кип. 162—165°/1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 174—175°; и хлоргидрат 1,1-дифенил-1-окси-2-метилбензиламинопропана, т. пл. 198° (из сп. и эф.). Аналогично из диметиламида II и V получают VI с выходом 46,5%. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 60691. С. Аваева

71764. Щелочное расщепление чаксина. Сингх, Наир, Аггарвал, Саксена (Alkaline degradation of chaksine. Singh Gurbakhsh, Nair G. V., Aggarwal K. P., Saksena S. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 28, 739—740 (англ.)

Анализ содержания O в хлоргидрате чаксина (I) подтверждает ф-лу основания (II) $C_{11}H_{21}O_3N_3$. I не поглощает H_2 в присутствии Pt из PtO_2. Йодид II дает сильные полосы при 5,81 и 5,98 μ (>=<); при повышенных конц-иях наблюдается резкая полоса средней интенсивности при 4,30 μ, что подтверждает четвертичный характер одного атома N; группа >C = N+ <, по-видимому, отсутствует. При обработке II избытком KOH при 200° выделяется NH_3 из остатка получены: 1-метилпимелиновая к-та и трикарбоновая «чаксиновая» к-та (III), $C_{10}H_{16}O_6$, т. пл. 145—147°; метиловый эфир, т. кип. 110—112°/0,5 *мм*, тритолуидид, т. пл. 245°. В III отсутствуют $C=CH_3$ группы, поглощение в ИК-области имеет полосу при 5,80 μ и нет

поглощения в УФ-области. Предложенная недавно структурная ф-ла II (РЖХим, 1957, 44687) не согласуется с результатами авторов. Л. Шахновский

71765. Изучение алкалоидов. XIII. Выделение квебрахамина и нового дигидроиндольного алкалоида, спегадзинина, из *Aspidosperma chakensis* Spegazzini. Ораси, Корраль, Холкер, Дьерасси (Isolation of quebrachamine and of a new dihydroindole alkaloid, spegazzinine from *Aspidosperma chakensis* Spegazzini. Alkaloid studies. XIII. Orazi Orfeo O., Corral Renée A., Holker J. S. E., Djerasci Carl), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 9, 979—984 (англ.)

Из коры *Aspidosperma chakensis* Spegazzini выделены квебрахамин (0,01%) и новый алкалоид спегадзинин (I) (0,6%) $C_{21}H_{28}O_3N_2$ (или $C_{22}H_{30}O_3N_2$), т. пл. 104,5—106° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]D$ +175,6°; оксалат, т. пл. 212—214° (разл.; из сп. и из эф.-CH_3OH). I содержит N-ацетилдигидроиндольную группу, фенольный и спирт. OH. Фенольный OH, вероятно, находится в положении 7 индольного ядра. Получены следующие производные I (перечислены в-ва, т. пл. в °C, $[\alpha]D$): деацетил, т. пл. 254—257, +62,7° ($CHCl_3$ + + 20% сп.); O-метил, 167/0,03 *мм*, —136°; O,O-диацетил, 180/0,005 *мм*, +123°; O-метилдеацетил, 140°/0,01 *мм*, —63,5°; O-метил-O-ацетил, 167/0,01 *мм*, —22,9°; O-метил-O-бензоил, т. пл. 192—194° (из CH_3OH), +97,2°. Сообщение XII см. РЖХим, 1957, 54402. А. Гуревич

71766. Сообщение о переименовании раунесцина-C_{22} в канембин. Бхаттачарджи, Дхар, Дхар (C_{22}-raunescine renamed canembine. Bhattacharji S., Dhar M. M., Dhar M. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 2, B97 (англ.)

Алкалоиду состава $C_{22}H_{28}N_2O_3$, выделенному из *Rauwolfia canescens* Linn., имеющему строение 19-метил-α-иохимбина или 19-метилаллоиохимбина и описанному ранее (РЖБио, 1957, 53537) как раунесцин, решено дать новое название «канембин». Решение принято в связи с тем, что под именем «раунесцин» был описан еще ранее (РЖХимБх, 1956, 20179) другой алкалоид $C_{31}H_{36}N_2O_8$, выделенный из того же растения. В. Шпанов

71767. Вещества из австралийских видов *Flindersia*. IX. Синтез флиндерсина. Браун, Хьюз, Ритчи (The chemical constituents of australian *Flindersia* species. IX. A synthesis of flindersine. Brown R. F. C., Hughes G. K., Ritchie E.), Austral. J. Chem., 1956, 9, № 2, 277—282 (англ.)

Исходя из ранее установленной структуры флиндерсина (I) (РЖХим, 1956, 35993) был проведен синтез этого алкалоида: 4-окси-2-хинолон (II) обрабатывают β,β-диметилакролоилхлоридом (III), полученный 4-β,β-диметилакрилокси-2-хинолин (IV) в присутствии $AlCl_3$ претерпевает циклизацию, образуя 2′2′-диметил-2′,3′-дигидро-4-пироно-(5′,6′,3,4)-2-хинолон (V), который при гидрировании дает соответствующий спирт (VI); восстановлением VI получен дигидро-I (VII). Дегидратацией VI горячей H_2SO_4 (1:1) или другим способом получен I. Идентичность полученных в-в VII и I доказана по т-рам плавления смеси и ИК- и УФ-спектрам (приведена таблица УФ-спектров). Р-р 7,2 *г* I в 36 *мл* теплой конц. H_2SO_4 с 15 *г* яблочной к-ты нагревали на водяной бане 3 часа, затем вылили в р-р 400 *г* CH_3COONa в 1500 *мл* воды, вскипятили и выдержали 16 час. при 20°; осадок промыли и прокипятили с р-ром 7,5 *г* $NaHCO_3$ в 500 *мл* воды, отфильтровали, получен 2′-пироно-(5′,6′3,4)-2-хинолон, выход 1,6 *г*, т. пл. 345—346° (из лед. CH_3COOH; литературная т. пл. 335°); щел. фильтрат горячим подкислили CH_3COOH, полученный осадок (2 *г*) обработали $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, получен 4-ацетокси-2-хинолон (VIII), выход 1,1 *г*. Смесь 4,7 *г* анилина, 20 *г* этилового эфира ацетилмалоновой к-ты (ЭАМ) и 75 *мл* $C_6H_5NO_2$ 2 часа нагревали при т-ре бани 230—235°, выделили 3-ацетил-4-окси-2-хинолон (IX), выход 1,5 *г*. Смесь 31 *г* анилина, 72 *г* ЭАМ и 175 *мл* $(C_6H_5)_2O$ нагревали 45 мин., получен IX, выход 15 *г*. К холодному р-ру 14 *г* $AlCl_3$ в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавили 8,1 *г* VIII при перемешивании и выдержали 40 час. при т-ре $< 20°$, получен IX, выход 5,2 *г*. В суспензию 4,8 *г* II в 20 *мл* пиридина при 0° добавили 4,8 *г* III, нагревали до полного растворения (1 час) и выдержали при 20° 16 час., добавили разб. CH_3COOH, получен IV, выход 5,9 *г*, т. пл. 214° (из сп.). К р-ру 14,6 *г* $AlCl_3$ в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ при $\sim$ 0° добавили 9,6 *г* IV и выдержали 40 час. при т-ре ниже 20°, разбавили $CHCl_3$, добавили 50 *г* NH_4Cl в 200 *мл* воды, в осадке II; органич. р-ритель отогнали с паром, остаток экстрагировали $CHCl_3$, получен V, выход 3 *г*. Теплую суспензию 1 *г* V и 0,1 *г* PtO_2 в 50 *мл* C_2H_5OH встряхивали 30 мин. с H_2, получен VI, выход 0,8 *г*, т. пл. 209° (разл.; из этилацетата). Смесь 0,2 *г* VI с 0,4 *г* красного P и 12 *мл* конц. HJ кипятили 2 часа, охладили, разбавили и экстрагировали $CHCl_3$, р-ритель упарили, остаток хроматографировали на Al_2O_3 этилацетатом, получен VII, выход 0,08 *г*. Р-р 0,3 *г* VI в 3 *мл* H_2SO_4 (1:1) нагревали на водяной бане 20 мин., разбавили, экстрагировали C_6H_6, упарили и хроматографировали из этилацетата на Al_2O_3, получен I, выход 0,025 *г* (10% теор.); р-р 0,5 *г* VI в 25 *мл* C_6H_6 кипятили 45 мин. с P_2O_5, получен I, выход 65%; к р-ру 1,35 *г* VI в 10 *мл* $CHCl_3$ с несколькими каплями пиридина добавили 0,85 *г* $SOCl_2$ в 5 *мл* $CHCl_3$, охлаждали 1 час до 0°, затем выдержали 48 час. при 20°, получен I, выход 70%. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 65080. Л. Шахновский

71768. Структура аннотинина. Уиснер, Валента, Эр, Банкевич (The structure of annotinine. Wiesner K., Valenta Z., Ayer W. A., Bankiewicz C.), Chemistry and Industry, 1956, № 38, 1019 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1957, 44712) авторы получили из аннотинина (I) оксиэфир $C_{17}H_{22}NO_4Cl$, который под воздействием P_2O_5 в кипящем ксилоле образует ангидроэфир (II) $C_{17}H_{20}NO_3Cl$ (т. пл. 161°) и изомерный α-пиридоновый эфир (III). При омылении II получена соответствующая к-та $C_{16}H_{18}NO_3Cl$ (т. пл. 295°), которая при обработке *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 переходит в γ-лактон $C_{16}H_{18}NO_3Cl$ (т. пл. 310°; УФ-абсорбция конечная, ИК-спектр: 1792, 1668 *см*$^{-1}$). Пиридоновая к-та, полученная гидролизом III, при гидрировании с PtO_2 образует пиридоновую к-ту $C_{16}H_{21}NO_3$ (т. пл. 235°; УФ-спектр 237 и 315 *мμ*, lg ε 3,91 и 3,89, ИК-спектр 1716, 1655, 1570 и 1520 *см*$^{-1}$). Первая, вероятно, является трициклич. соединением и образуется при открытии кольца с образованием двойной связи. При дегидрогенизации II с Pd/C (290°, 2 часа) получена с хорошим выходом хинолоновая к-та (IV),

IV, VI R = COOH, R′= H;
V R = R′=H; VII R=COOH, R′=CH_3;
IV, V = двойная связь;
VI, VII = простая связь

XUM

т. пл. 286°. Ее строение вытекает из декарбоксилирования в хинолон (V) и из восстановления IV амальгамой Na в дигидро-IV (VI) (т. пл. 267°); УФ- и ИК-спектры последнего в-ва схожи с таковыми соединения (VII), синтезированного авторами (см. ссылку выше). Предложена ф-ла I с наличием связи между C* и $C_{(1)}$, $C_{(2)}$ или $C_{(3)}$, вероятнее C*—$C_{(2)}$. Л. Шаховский

71769. Флавотебаон. Бентли, Домингес, Ринг (Flavothebaone. Bentley K. W., Dominguez J., Ringe J. P.), Chemistry and Industry, 1956, № 45, 1353 (англ.)

Изучены продукты расщепления флавотебаона. Из триметилового эфира метина при нагревании со щелочью образован Ψ-метин (I). Последний подвергнут исчерпывающему метилированию. При гидрировании

$(CH_3)_2N$ OCH_3 OCH_3 CH_3O OCH_3 $COCH_3$ I

триметиловый эфир метина превращен в тетрагидросоединение, получающееся также из дигидропроизводного. Все метиноснования и их гидрированные соединения превращены через N-оксиды в винильные производные. Изучена перегруппировка Бекмана некоторых из полученных в-в, а также р-ции их окисления. Авторы разъясняют значение цветных р-ций и УФ-спектра I и его производных (см. также РЖХим, 1957, 34525). М. Рабинович

71770. Синтез *dl*-O-метилкорпаверина. Томита, Окуи (*dl*-O-Methylcorpaverinの合成. 富田眞雄, 奥井清), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 6, 632—634 (японск.; рез. англ.)

К 21,5 *г* 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2CHO$ (т. пл. 74°) и 9 *мл* CH_3NO_2 в 70 *мл* C_2H_5OH добавляют по каплям р-р 10 *г* KOH в 10 *мл* воды и 20 *мл* CH_3OH, размешивают 15 мин. при 0°, выливают в 300 *мл* 10%-ной HCl при 0°; фильтруют, получают 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2CH{=}CHNO_2$ (I), выход 17 *г*, т. пл. 118—120°. I восстанавливают $LiAlH_4$ в мескалин (II), выход 74%; пикрат, т. пл. 216°. 2 *г* пикрата II в 5%-ном NaOH экстрагируют $CHCl_3$. Остаток, после удаления $CHCl_3$, в 40 *мл* эфира обрабатывают 20 *мл* 5%-ного NaOH и 1 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2COCl$ в 5 *мл* $(C_2H_5)_2O$ (20°, 40 мин.), экстрагируют $CHCl_3$, промывают водой, HCl, водой, получают *n*-$CH_3OC_6H_4$-$CH_2CONHCH_2CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 (III), выход 1,2 *г*, т. пл. 115° (из лигр.). 3 *г* III в 24 *мл* $C_6H_5CH_3$ нагревают (120°, 1 час) с 4,5 *г* $POCl_3$. $C_6H_5CH_3$ и $POCl_3$ удаляют в вакууме. Остаток (промытый петр. эф.) в воде с пикратом Na дает пикрат 1-(*n*-метоксибензил)-6,7,8-триметокси-3,4-дигидроизохинолина (IV), выход 3,29 *г*, т. пл. 173° (из CH_3OH). 0,9 *г* IV в 10 *мл* 5%-ного NaOH экстрагируют эфиром, промывают водой, удаляют эфир. Остаток с 2 каплями конц. HCl обрабатывают 3 *г* Zn-пыли и 20 *мл* 50%-ной CH_3COOH; кипятят 3 часа, фильтруют. Фильтрат подщелачивают NH_4OH и экстрагируют эфиром. Остаток, после удаления эфира с 4 каплями конц. HCl дает хлоргидрат 1-(*n*-метоксибензил)-6,7,8-триметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (V), выход 0,35 *г*, т. пл. 187° (из $(CH_3)_2CO$); свободное основание (VI), вязкое масло. 0,2 *г* VI, 2 *мл* HCOOH и 1 *мл* 35%-ного формалина кипятят 3 часа; после охлаждения разбавляют водой, промывают эфиром, подщелачивают NH_4OH, экстрагируют эфиром и обрабатывают пикриновой к-той, получают пикрат *dl*-O-метилкорпаверина, выход 0,2 *г*, т. пл. 80°; его свободное основание и йодметилат некристаллич. соединения.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 1, 442. K. Kitsuta

71771. Об алкалоидах *Amaryllidaceae*. Сообщение XII. Алкалоиды *Nerine Bowdenii*, *Crinum Powellii*, *Amaryllis Belladonna* и *Pancratium maritimum*. Бойт, Эмке (Alkaloide von *Nerine Bowdenii*, *Crinum Powellii*, *Amaryllis Belladonna* und *Pancratium maritimum* (XII. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkalide), Boit Hans, Ehmke Horst), Chem. Ber., 1956, 89, № 9, 2093—2097 (нем.)

В луковицах *Nerine Bowdenii* W. Watson ноябрьского сбора содержится 0,2% алкалоидов (на сырой вес), из которых выделено: 17% амбеллина (I), 7% ундулатина (II), 4% ликорина (III), 5% кринидина (IV) и 3% кринамидина (V), т. пл. 235—236° (из ацетона). II — третичное основание, содержит NCH_3-, CH_2O_2- и 2 CH_3O-группы, вероятно, эфирную связь, $[\alpha]^{25}D$ +3° (*c* 0,25; хлф.); йодметилат, т. пл. 267—268° (разл.; из CH_3OH). Из 5,7 *кг* *Crinum Moorei* J. D. Hook февральского сбора выделено: 2,4 *г* III, 0,46 *г* IV, 0,45 *г* кринина, 0,40 *г* повеллина. Из некристаллич. остатков оснований после выделения алкалоидов *Crinum Powellii* (РЖХим, 1956, 16232) выделен новый алкалоид — кривеллин $C_{18}H_{21}O_5N$, содержащий по CH_3O- и CH_2O_2- группе, т. пл. 205—206° (из ацетона), ($[\alpha]^{25}D$ +220° (*c* 0,15; хлф.); йодгидрат, т. пл. 228—229° (разл.; из воды), перхлорат, т. пл. 217—218° (разл.; из воды). Из луковиц *Amerillis Belladonna* L., собранных осенью, выделено 0,4% алкалоидов: 63% III, 12% I, 0,05% каранина, 0,04% ацетилкаранина (белламарина) и 0,3% нового основания амариллидина, $C_{17}H_{19}O_5N$, т. пл. 204°,

HO V CO NCH_3

$[\alpha]D$ +64° (*c* 0,16; хлф.), содержит по CH_3O- и CH_2O_2-группе; перхлорат, т. пл. 134—135° (из воды). Из луковиц *Pancratium maritimum*, собранных в декабре, выделено 0,08% алкалоидов: 43% тацеттина, 8% III и 0,5% гиппеастрина (V). O-ацетилгиппеастрин, перхлорат, т. разл. 260°. V содержит OH, вероятно, N—CH_3-группу, с щелочью омыляется в оксиаминокислоту, которая с минер. к-тами снова переходит в V. В растении V, вероятно, образуется из III или его стереоизомера. Собщ. XI см. РЖХим, 1956, 71818. Л. Ш.

71772. Об алкалоидах *Amaryllidaceae*. Сообщение XIII. Алкалоиды *Narcissus tazetta* и *N. poeticus*. Бойт, Дёпке (Alkaloide von *Narcissus tazetta* und *N. poeticus*. XIII. Mitteilung über *Amaryllidaceen*-Alkaloide. Boit Hans-G., Döpke Werner), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2462—2465 (нем.)

Из садовых форм *Narcissus tazetta* и *N. poeticus* наряду с известными ранее гемантамином, тацеттином, ликорином, гомоликорином, нарциссидином, галантамином, галантином, плувиином, гиппеастрином и ликоренином выделены новые алкалоиды — фианцин (I), нартацин (II), нарцеттин (III) и поэтицин (IV). I $C_{17}H_{19}C_4N \cdot 0{,}5H_2O$, т. пл. 238—240°, содержит 1 или 2 OCH_3, CH_2O_2 и легко отщепляемую N—CH_3-группу; пикрат, т. пл. 221—223° (разл.; из CH_3OH). II $C_{20}H_{23}O_6N$, т. пл. 185—186° (из ацетона), $[\alpha]D$ −120° (*c* 0,25; хлф.); OCH_3, NCH_3 отсутствуют. II содержит CH_2O_2-группу, вторичный OH и конъюгированную δ-лактонную группу; йодметилат, т. пл. 209—210° (из водн. ацетона); метоперхлорат, т. пл. 151° и затем 221° (из воды). III $C_{20}H_{23}O_6N$, т. пл. 224—226° (из CH_3OH или сп.), $[\alpha]D$ −90° (*c* 0,2; хлф.), не имеет OCH_3, NCH_3, содержит CH_2O_2-группу; йодметилат, т. пл. 256—258° (из воды). IV $C_{20}H_{23}O_6N$, т. пл. 209—210°, $[\alpha]D$ −89° (*c* 0,3; хлф.); содержит CH_2O_2; отсутствуют OCH_3 и, вероятно, NCH_3-группы. Приведены таблицы содержания суммы осно-

XUM

ваний и отдельных алкалоидов в исследованных растениях. Т. Платонова

71773. Исследование курареалкалоидов различных бразильских видов *Strychnos*. Сообщение VI. Разделение четвертичных алкалоидов *Strychnos* посредством хроматографии на бумаге в водных растворителях. Казинови, Ледерер, Марини-Беттоло (Ricerche sugli alcaloidi curarizzanti di varie specie di *Strychnos* del Brasile. Nota VI. Separazione degli alcaloidi quaternari delle *Strychnos* per cromatografia su carta con solventi acquosi. Casinovi Giulio Carlo, Lederer Michael, Marini-Bettolo G. B.), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 5—7, 342—349 (итал.)

Описано разделение алкалоидов *Strychnos* и калебасс-кураре посредством хроматографии на ватмане 2 или 3 MM в 10%-ной CH_3COOH, содержащей 5% CH_3COONa и насыщ. $C_5H_{11}OH$ (р-ритель А). Приведены хроматограммы (даны р-ритель, вид хроматографии, алкалоиды): А, нисходящая, флуорокурин, пикрат мавакурина, алкалоид D, пикрат калебассина, гвиакурарин III *(Strychnos);* А, нисходящая, гвиакурарин III, гвианин, эритрокурарин (фракция F_{10} *S. guianensis*); насыщ. водой метилэтилкетон + 1—3% CH_3OH и А (10% CH_3COONa), двухмерная, флуорокурарин, флуорокурин, курарин, калебассин (хлориды алкалоидов *S. solimoesana*); 5%-ная CH_3COOH, электрофорез, А (10% CH_3COONa), нисходящая, *S. solimoesana*. Проявление проводилось с помощью $Ce(SO_4)_2$ или УФ-лучей. Применение обычных р-рителей (этилацетат-пиридин-H_2O, 75 : 23 : 16,5, или метилэтилкетон-H_2O-CH_3OH) вместо р-рителя А давало значительно худшие результаты. Сообщение V см. РЖХимБх, 1957, 10957. С. Завьялов

71774. Исследование курареалкалоидов различных бразильских видов *Strychnos*. Сообщение VII. Алкалоиды *S. macrophylla* Barb. R. Йорио, Корвиллон, Магальяныш-Алвис, Марини-Беттоло (Ricerche sugli alcaloidi curarizzanti di varie specie di *Strychnos* del Brasile. Nota VII. Gli alcaloidi della *S. macrophylla* Barb. R. Iorio Maria A., Corvillon Orlando, Magalhães Alves Herbert, Marini-Bettolo G. B.), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 11, 923—929 (итал.)

Из коры *S. macrophylla* 1%-ной CH_3COOH извлечена смесь четвертичных алкалоидов, превращенных через рейнекаты в хлориды (см. РЖХим, 1954, 43036; РЖХимБх, 1956, 17410). Хроматографией на целлюлозе (р-ритель $CH_3COC_2H_5$, насыщ. водой) выделены: мавакурин, флуорокурин и два новых алкалоида — макрофиллин А (I) $C_{20}H_{23}O_2N_2Cl$, гигроскопичен (пикрат — не плавится до 300°) и в меньшем кол-ве макрофиллин В, пикрат т. пл. 203° (разл., из воды). Все выделенные алкалоиды имеют лишь слабую курареподобную активность. Приведены кривые УФ-спектров I. Л. Яновская

71775. Исследования курареалкалоидов различных бразильских видов *Strychnos*. Сообщение VIII. Алкалоиды *S. solimoesana* Kruk. Марини-Беттоло, Барреду-Карнейру, Казинови (Ricerche sugli alcaloidi curarizzanti delle *Strychnos* die Brasile. Nota VIII. Gli alcaloidi della *S. solimoesana* Kruk. Marini-Bettolo G. B., Berredo Carneiro Paulo de, Casinovi Giulio C.), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 11, 1148—1161 (итал.)

Из 300 *г* коры *S. solimoesana* обычным путем (Часть V, РЖХимБх, 1957, 10957) выделено 1,57 *г* хлоридов алкалоидов. Хроматографией на целлюлозе (р-ритель $CH_3COC_2H_5$ + 1—3% CH_3OH), а затем на бумаге установлено присутствие ~40 алкалоидов; среди них идентифицированы ранее описанные алкалоиды калебасс: C, D, E, F, G, курарин, калебассин, калебассинин, флуорокуринин и флуорокурарин и новые алкалоиды (даны название, предложенное авторами, R_c с р-рителями а) этилацетат-пиридин-вода и б) метилэтилкетон + 1% CH_3OH): премавакурин (ПМ), 3,6, 5; прекурарин, —, —; солимокурарин (СК), 0,82, 0,93; силимоэзин (СЭ)-I, 1,54, 1,3; СЭ-II, —, —; СЭ-III, —, —; флуоросолимоэзин (ФС)-I, 1,5, 3,0; ФС-II, 0,67, 1,2; ФС-III, 0,79, 3,1; ФС-IV, 0,79, 2,0; руброкурарин (РК)-I, 0,78, 0,6; РК-II, 0,65, 0,3; РК-III, 0,63, 0,8; РК-IV, 0,52, 0,6. Приведены кривые УФ-спектров мавакурина, ПМ, С-I, С-II, С-III, ФС-II, РК-I и СК. Л. Яновская

71776. Исследование курареалкалоидов различных бразильских видов *Strychnos*. Сообщение IX. Алкалоиды *S. guianensis* (Aubl.), Mart. Марини-Беттоло, Йорио (Ricerche sugli alcaloidi curarizzanti di varie specie di *Strychnos* del Brasile. Nota IX. Gli alcaloidi della *S. guianensis*. (Aubl.) Mart. Marini-Bettolo G. B., Iorio Maria A.), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 12, 1305—1323 (итал.)

Из коры корней *S. guianensis* (Aubl.) Mart. выделены новые алкалоиды: гвиакурарин I, пикрат, т. пл. 240°; гвиакурарин II; пикрат, т. пл. 194°; гвиакурарин III; пикрат, т. пл. 203°; хлорплатинат, т. пл. 295°; гвиакурарин VIII; пикрат, т. пл. 225°; гвиакурарин IX; пикрат, т. пл. 195° (разл.); эритрокурарин I; эритрокурарин II; гвиакурарин и I и гвиакурарин II. Все выделенные алкалоиды характеризованы УФ-спектрами (даны кривые), цветными р-циями с $Ce(SO_4)_2$, конц. HNO_3, коричным альдегидом с HCl, конц. H_2SO_4, H_2SO_4-$FeCl_3$ и H_2SO_4-Cr_2O_7; значительными R_c (хроматография на бумаге, р-рители этилацетат-пиридин-вода или метилэтилкетон + 3% метанола). Л. Яновская

71777. Алкалоиды *Zygadenus*. VII. О строении зигаденина. Капчан (*Zygadenus* alkaloids. VII. On the structure of zygadenine. Kupchan S. Morris), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3546—3547 (англ.)

Строение зигаденина (I) установлено получением его производных гермина. Ацетилирование 14,15-ацетонида-3-ацетата I (II) $(CH_3CO)_2O$ приводит к 14,15-ацетониду-3,16-диацетату, т. пл. 271—272° (разл.), $[\alpha]^{23}D$ —29° (пиридин), последний под действием разб. минер. к-т гидролизуется до 3,16-диацетата I (III), т. пл. 255—257° (разл.), $[\alpha]^{23}D$ —50° (пиридин). Полученный взаимодействием 7-кетогермин-3,16-диацетата (IV) в CH_3OH с $HS(CH_2)_3SH$ и безводн. HCl хлоргидрат пропилентиокеталя **IV**, т. пл. 265—266° (разл.), $[\alpha]^{23}D$ —5° (пиридин), при десульфировании со скелетным Ni дал III. Данные, сообщенные ранее (см. сообщение VI РЖХим, 1957, 15511), и результаты титрования HJO_4 **I, II, III** 3-ацетата и триацетата I хорошо согласуются с предложенной ф-лой **I**. Л. Нейман

71778. Алкалоиды *Lycoris*. XXVII. О структуре тацеттина. (7). Кондо, Икэдо, Тага (タゼチンの構造. 其の 7. 石蒜アルカロイドの研究. 第 27 報. 近藤平三郎, 池田孝人,多賀淳一), 乙卯研究年報, Ицуу кэнкюсё нэмпо, Annual Rept. ITSUU Lab., 1955, № 5, 19—25 (японск.), 72—79 (англ.)

Вещество с т. пл. 147—149°, полученное при гофмановском распаде йодметилата метилтацеттина, идентично 6-(4′-метоксифенил)-3,4-метилендиоксибензиловому спирту (I), который синтезирован восстановлением соответствующего альдегида (II) $LiAlH_4$. Изучены некоторые свойства тацеттина (III). 0,32 *г* II (Uyeo S., Ber., 1940, **72**, 661) восстановили 0,12 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* безводн. эфира (—10°, —15°), выход I 0,2 *г*, т. пл. 147—149° (из эф.). При гидрировании 0,5 *г* I (30 *мл* лед. CH_3COOH, 0,8 *г* 20%-ного Pd/C) получили 0,4 *г* 2-оксиметил-4,5-метилендиокси-4′-метоксидифенила, т. пл. 66—68°. Гидрирование III (1 *г* в 150 *мл*

спирта с 1,5 *г* 20%-ного Pd/C или в разб. HCl с Pt из PtO_2) дало дигидро-III, т. пл. 168—169° (из эф.). Йодметилат дигидрометилтацеттина (IV) получен при метилировании 1 *г* дигидро-III 10 *г* $(CH_3)_2SO_4$ с 80 *мл* 10%-ного р-ра KOH и последующей обработкой 4 *г* KJ, т. пл. 150—153° (из ацетона). Встряхивали 0,5 *г* IV, 15 *мл* воды и Ag_2O из 1 *г* $AgNO_3$; после упаривания фильтрата и нагревания остатка в вакууме (100°/3 *мм*, 15 мин.) получено десоснование; йодметилат, т. пл. 238° (из CH_3OH + ацетон). Приводятся кривые УФ- и ИК-спектров и описанных в-в. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1956, 71817; 1957, 8203. А. Беликов

71779. Производные 8-меркаптотеофиллина: синтез 2′,3′-тиазолидино-7,8-теофиллина. Какаче, Мазирони (Derivati della 8-mercaptoteofillina: sintesi di una 2′,3′-tiazolidino-7,8-teofillina. Cacace Fulvio, Masironi Roberto), Ann. chimica, 1956, 46, № 10, 806—811 (итал.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1957, 37790) получены некоторые новые производные 8-меркаптотеофиллина (I). При действии аллилбромида (II) на I образуется не 7-аллильное производное, а 8-аллилмеркаптотеофиллин (III). При р-ции I с *сим*-дибромэтаном (IV) получен 2′,3′-тиазолидино-7,8-теофиллин (V). Строение V подтверждено независимым синтезом: действием IV на 8-бромтеофиллин (VI) с последующим действием щел. сульфида на образующийся 7-бромэтил-8-бромтеофиллин (VII). Действием этилового эфира хлоруксусной к-ты (VIII) на I приготовлен диэтиловый эфир 8-меркапто-7,S-теофиллинбисуксусной к-ты (IX), из которого обычным путем получен ряд замещ. диамидов. К кипящему р-ру 0,3 *г* Na в 50 *мл* безводн. CH_3OH + 0,2 *г* I добавляют избыток II, кипятят 24 часа, фильтрат выпаривают досуха, обрабатывают $CHCl_3$, получают III, т. пл. 234,5° (из безводн. CH_3OH); аналогично из I и IV получен V, т. пл. 256,5° (разл.; из целлосольва). Смесь 2 *г* VI, 2 *г* NaOH, 20 *мл* воды, 5 *мл* IV и 20 *мл* изопропанола кипятят 12 час., получают VII, т. пл. 168—172° (из целлосольва); при нагревании 1 *г* VII с 10 *мл* 10%-ного Na_2S (150°, несколько часов) образуется V. Смесь стехиометрич. кол-в C_2H_5ONa и I с избытком VIII в этаноле кипятят 10 час., получают IX, т. пл. 145,5° (из сп.). При действии на VIII NH_3 образуется диамид, но с плохим выходом, лучше получать его конденсацией I с хлорацетамидом; диамид, т. пл. 263—264,5° (из воды). Алкиламиды IX получены действием на р-р IX в абс. спирте соответствующих аминов и кипячением в течение нескольких часов; метиламид, т. пл. 262,5—263° (разл;. из сп.); бутиламид, т. пл. 237° (из сп.); бензиламид, т. пл. 242,5—243,5° (из $C_5H_{11}OH$). Приведен УФ-спектр V. Л. Яновская

71780. Расщепление циклов в алкалоидах при действии хлоругольного эфира. Кнабе (Ringsprengungen bei Alkaloiden durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester. Knabe Joachim), Arch. Pharmacie, 1956, 289/61, № 9—10, 479—488 (нем.)

При изучении действия $ClCOOC_2H_5$ (I) на алкалоиды сделан вывод, что расщеплению подвергаются третичные амины, содержащие аллиламинную группу в сопряжении с заместителями, являющимися донорами электронов. Такими соединениями являются, напр., *о*- или *п*-замещ. бензиламины. При действии I на *п*-метоксибензил-N-диметиламин происходит расщепление кольца с образованием N-диметилкарбаминэтилового эфира, при действии I на бензил-N-диметиламин расщепления не происходит. При действии I на тетрагидроберберин (II) расщепления кольца также не происходит, что объяснено наличием в II двух взаимноконкурирующих бензиламинных группировок с *о*-стоящей OCH_3- и *п*-стоящей CH_2O_2-группами. Вследствие этого связь C—N не поляризуется. Р-ция взаимодействия I с метиловым эфиром оксиаконтина (III) и I с метиловым эфиром репандина (IV) протекают также, как в случае бербамина (РЖХим, 1956, 16229), причем получаются уретаны (V, VI), содержащие Cl и OH. V восстановлен до десоснования (VII). К 4,5 *г* III в 80 *мл* $CHCl_3$ прибавлен I и 30 *мл* 15%-ного KOH, после встряхивания до исчезновения I добавлен I и KOH, встряхивание 30 мин. Через 12 час. выделено 5,6 *г* V, т. пл. 175°. 3 *г* маланата Li, 4 *г* V в эфирном р-ре (2 часа кипения); получен VII, выход 90%, т. пл. ~83°. Аналогично из IV получен VI, выход 95%, т. пл. 95°, $[\alpha]D$ —31° (*с* 0,257; хлф.). Т. Платонова

71781. Синтез β-каротина-(6,6′-C^{14}). Вюрш, Швитер (Synthese von β-Carotin-[6,6′-^{14}C]. Würsch J., Schwieter U.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 4, 1067—1070 (нем.; рез. англ.)

Исходя из 823 *мг* бромуксусной к-ты ($C_{(2)}^{14}$) через меченый β-ионон (РЖХимБх, 1955, 5995) по методу Ислера (РЖХим, 1957, 4553) получено 1,198 *г* β-каротина (6,6′-C^{14}) с общей активностью 17 *мкюри*; радиохим. выход 0,17%. Г. Челпанова

71782. Геометрическая изомеризация витамина А, ретинена и оксима ретинена. Хаббард (Geometrical isomerization of vitamin A, retinene and retinene oxime. Hubbard Ruth), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4662—4667 (англ.)

Изучена изомеризация стереоизомеров витамина А (I), ретинена (II) и оксима ретинена (III) в гексане (5—10 *μг* полиена/*мл*) в присутствии J_2 при облучении лампой 160 *вт* через светофильтры со спектрофотометрич. контролем. Исследованы изомеры I: полностью *транс*-, *нео*-a (13-*цис*-), *нео*-b (11-*цис*-), *изо*-a (9-*цис*-); изомеры II: те же и *изо*-b (9,13-*ди-цис*-); изомеры III: полностью *транс*-, т. пл. 141—143° (из CH_3OH), *нео*-a (IV), т. пл. 100—103° (из петр эф.), *нео*-b (V), *изо*-a. Изомеры I (кроме полностью *транс*-) получены из соответствующих изомеров II действием KBH_4. Приведены и обсуждены кривые и данные УФ-спектров перечисленных в-в и кривые изменения их экстинкции в процессе изомеризации. Наиболее стабильна 9-*цис*-, наименее стабильна 11-*цис*-конфигурация. Все изомеры II изомеризуются быстрее, чем соответствующие изомеры I и III. В темноте IV не изомеризуется, в отличие от V и *нео*-a-II. Кривые УФ-спектров, полученные при изомеризации *нео*-b-II при постоянной освещенности, но с изменением времени освещения, имеют общую изобестич. точку у 302 *мμ*; это говорит об отсутствии накопления промежуточных в-в в ходе изомеризации. По содержанию свободной энергии 13-*цис*-изомер (II и III) близок к 9-*цис*-изомеру, т. е. должен быть стабильным термодинамически; однако по кинетике изомеризации 13-*цис*- более сходен с 11-*цис*-изомером. Полученные данные подтверждают строение *нео*-b как 11-*цис*-изомера. Г. Сегаль

71783. О строении фактора III витамина B_{12}. Фридрих, Бернхауэр (Zur Konstitution des Vitamin B_{12}-Faktors. III. Friedrich W., Bernhauer K.), Z. Naturforsch., 1954, 9b, № 11, 685—694 (нем.)

Гидролиз фактора III (Ф-III) витамина B_{12} конц. HCl при 23° или 70% $HClO_4$ приводит к образованию этиокобаламина (I), нового фактора Ia (Ф-Ia) и нуклеотида (II). Действие на Ф-III $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ при pH 8,6 и 95° дает I и нуклеозид, который получается также при действии $Ce(NO_3)_3$ на II. Аналогично действует $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Обработка II 6 н. HCl при 100—150° дает 3 новых продукта расщепления, природа которых не установлена. Одно из этих в-в образуется непосредственно из Ф-III при действии 6 н. HCl при 150°. Для II $\lambda_{макс}$ 289,5 (0,01 н. HCl), 248,5 и 291,5 *мμ* (H_2O, pH 8,2). Ю. Швачкин

71784. Витамин B_{12}. XXVII. Строение нуклеозида фактора III и синтез окси- и метоксибензимидазолрибозидов. Шанк, Робинсон, Мак-Ферсон, Гассер, Фолкерс (Vitamin B_{12}. XXVII. Structure of the factor III nucleoside and synthesis of hydroxy- and methoxybenzimidazole ribosides. Schunk Clifford H., Robinson Franklin M., McPherson James F., Gasser Marjorie M., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3228—3229 (англ.)

Показано, что нуклеозид фактора III (I) имеет строение 5-оксибензимидазолгликозида. Положение OH-группы в I установлено следующим образом. При кислотном гидролизе фактора III получен I, который очищен хроматографией на бумаге в системе *н*-бутанол — CH_3COOH — вода (4 : 1 : 5); R_f 0,46, $[\alpha]^{25}D$ ∼—11°, $\lambda_{макс}$ 249 и 296 *мμ*. Очищ. I метилирован CH_2N_2, метоксипроизводное превращено (кипячением с CH_3J в CH_3OH) в йодметилат, расщеплением которого горячим р-ром CH_3ONa в CH_3OH получен 2-метиламино-4-метоксианилин (II). Строение последнего доказано его превращением (при действии HCOOH) в 1-метил-6-метоксибензимидазол, т. пл. 67—68°, идентичный с синтетич. образцом, полученным при взаимодействии 3-бром-4-нитроанизола с CH_3NH_2, гидрированием полученного таким образом N-метил-6-нитро-*м*-анизидина в II и циклизации последнего при помощи HCOOH. В целях выяснения природы сахара в I и характера его связи с 5-оксибензимидазолом (III) синтезированы два метоксибензимидазолрибофуранозида. Из хлорртутного производного 5-O-метил-III (IV), представляющего собой, по-видимому, смесь 1-хлормеркур-IV и его 6-метоксиизомера, при р-ции с триацетил-α-D-рибофуранозилхлоридом и последующем деацетилировании продукта р-ции, получены 5-метоксибензимидазолрибофуранозид (V), т. пл. 162—164°, $[\alpha]^{22}D$ —33°; пикрат, т. пл. 144—146°, и его 6-метоксиизомер (VI), $[\alpha]^{21}D$ —36°; пикрат, т. пл. 78—82°. Строение VI и V доказано тем, что при их расщеплении указанным выше образом получены соответственно 1-метил-IV, т. пл. 110—113°, и его 6-метоксиизомер. При деметилировании V 48%-ной HBr получен гликозид (VII), R_f 0,47 и $[\alpha]^{25}D$ —59°, УФ-спектр которого почти идентичен со спектром I. Высказано мнение, что I представляет собой α-рибофуранозид III, а VII является его β-изомером. Сообщение XXVI см. РЖХим, 1957, 1068. А. Травин

71785. Синтез алкилсульфидов тиамина. Ямада, Фудзита, Мидзогути (Thiamine Alkyl-Sulfide 類の合成 山田俊一, 藤田公司, 溝口富茂), 藥學雜誌 Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 6, 616—620 (японск.; рез. англ.)

К 3,4 *г* хлоргидрата витамина B_1 (I) в 10 *мл* воды при 0° добавляют по каплям 18 *мл* 2 н. NaOH, 1,5 *г* CH_3J в 20 *мл* C_2H_5OH. Смесь нагревают (30°, 15 мин.), упаривают в вакууме. Остаток насыщают NaCl и $CH_3COOC_2H_5$ экстрагируют S-метилтиамин (II); $RCH_2N(CHO)CCH_3{=}C(SR')CH_2CH_2OH$ (III, R = 2-метил-4-амино-5-пиримидинил (IV), R′ = CH_3), выход 1 *г* т. пл. 189—190° (из горячей воды). Аналогично 3,4 *г* I в 30 *мл* воды, 20 *мл* 2 н. NaOH с 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ в 50 *мл* CH_3OH дает II, т. пл. 189—190°. 1,7 *г* I в 5 *мл* воды, 8,5 *мл* 2 н. NaOH и 0,7 *г* $(CH_3)_2SO_4$ дают 0,3 *г* II, т. пл. 189—190°. 5 *г* Na-соли витамина B_1 в 30 *мл* воды насыщают NaCl, обрабатывают 2 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 5 *мл* CH_3OH, получают 2,5 *г* II, хлоргидрат II, т. пл. 152—153° (разл.). 15 *г* II и 300 *мл* 10%-ной HCl (нагревают на 90°, экстрагируют $CHCl_3$) дают хлоргидрат 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина, выход 6 *г*, т. пл. 268° (разл.). 15 *г* CH_3SH в C_2H_5OH размешивают при 0° с 6,5 *г* Na в 100 *мл* C_2H_5OH, затем по каплям добавляют 55,7 *г* $CH_3COCHClCH_2CH_2OCOCH_3$ (5—10°, 1 час, 50°, 2 часа, перегоняют), получают $CH_3COCH(SCH_3)CH_2CH_2OCOCH_3$ (V), выход 21,8 *г*, т. кип. 105—111°/5 *мм*. 5 *г* V в 15 *мл* 10%-ного NaOH и 20 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа. После удаления CH_3OH остаток экстрагируют эфиром получают $CH_3COCH(SCH_3)CH_2CH_2OH$, т. кип. 100—107°/5 *мм*. II · CH_3J, т. пл. 174—175°. 5 *г* I в 30 *мл* воды при 0° обрабатывают 2,2 *г* NaOH в 20 *мл* воды и 3,2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3C_2H_5$ в 30 *мл* C_2H_5OH (40—50°, 1 час, далее как описано выше), получают III (R = IV, R′ = C_2H_5), выход 2,7 *г*, т. пл. 194—195°; HCl-соль, т. пл. 122—123° (разл.). Аналогично получены следующие III (R = IV) (даны R′ и т. пл. в °C): C_3H_7, 172—174; C_4H_9, 151—153 (HCl-соль, т. пл. 95—99°).

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 1, 420. K. Kitsuta

71786. Исследования в ряду витаминов K и E. I. Усовершенствованный способ получения витамина K_1. Квита, Вейхет, Трчка (Studie v řadě vitaminu K a E. I. Zlepšená příprava vitaminu K_1. Kvita Vratislav, Weichet Jaroslav, Trčka Václav), Chem. listy, 1956, 50, № 12, 1979—1981 (чешск.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 2, 583—586 (нем.; рез. русск.)

С целью удешевления произ-ва витамина K_1 авторам удалось повысить выход р-ции конденсации фитола с соответствующим нафтолом до 72—73% путем применения $AlCl_3$ в эфире; Ag_2O в последней стадии можно заменить на PbO_2 без ухудшения результатов. 1-ацетокси-4-окси-2-метилнафталин, т. пл. 124—126°, получен из 1,4-диацетокси-2-метилнафталина нагреванием в CH_3OH с водн. NH_3 до гомогенизации и последующей выдержкой (24 часа) при ∼ 20°, выход 72,5%. Продукт подвергнут конденсации с фитолом в эфире действием эфир. р-ра $AlCl_3$ в течение 3 час. при ∼ 20°, эфир. р-р извлечен водой, после упарки остаток экстрагирован петр. эфиром, фильтрат затем извлечен водно-метанольным KOH (щелочь Клайзена) и осажден водн. р-ром $Na_2S_2O_4$. Осадок экстрагирован эфиром и окислен встряхиванием с PbO_2 при ∼ 20° в течение 30 мин. После упарки получен 3-фитил-2-метилнафтохинон-1,4 (витамин K_1), выход 72,5%, $n^{20}D$ 1,5246. Восстановлением с помощью Zn в $(CH_3CO)_2O$ и пиридине и разбавлением CH_3COOH синтезирован диацетат дигидровитамина K_1 $C_{35}H_{52}O_4$, т. пл. 60—62°, полученный для идентификации. Однако авторы для этой цели рекомендуют лучше бисметансульфонат дигидровитамина K_1, $C_{33}H_{52}O_6S_2$, т. пл. 114—115°, который можно синтезировать гидрированием витамина K_1 в пиридине над Pd/Pb рассчитанным кол-вом H_2 при ∼ 20° и избыточном давл. 180 *мм* рт. ст. и последующим действием CH_3SO_2Cl на реакционную смесь при 3° в течение 48 час., выход 70%. Jan Kovář

71787. Продукты обмена веществ актиномицетов. Сообщение 5. О лактоне β-окси-α-α′,γ-триметилпимелиновой кислоты — продукте распада нарбомицина, пикромицина и метимицина. Анликер, Дворник, Габлер, Хёйссер, Прелог (Stoffwechselprodukte von Actinomyceten. 5. Mitteilung. Über das Lacton der β-Hydroxy-α,α′,γ-trimethyl-pimelinsäure, ein Abbauprodukt von Narbomycin, Pikromycin und Methymycin. Anliker R., Dvornik D., Gubler K., Heusser H., Prelog V.), Helv. chim. acta., 1956, 39, № 6, 1785—1790 (нем.)

Окисление антибиотиков нарбомицина, пикромицина и метимицина 5%-ным р-ром $KMnO_4$ в ацетоне (∼ 20°) приводит к карбоксилактону (I), т. пл. 124—125° $[\alpha]D$ +33° (*c* 0,797; хлф.), в УФ-области поглощение отсутствует. Действием эфирного р-ра CH_2N_2 на I получен его метиловый эфир (II), т. пл. 75,5—76,5° (испр.), $[\alpha]D$ +42° (*c* 3,29; CH_3OH). Окисление I по Куну — Роту указывает на наличие трех C—CH_3-групп. ИК-спектры для I и II (приведены кривые) исключают возможность γ-лактона. Пиролиз I (200—205°) дает не-

насыщ. дикарбоновую к-ту $HOOCCH(CH_3)CH_2CH(CH_3)$-$CH=C(CH_3)COOH$ (III) и не выделенную, вероятно, ненасыщ. монокарбоновую к-ту, являющуюся продуктом декарбоксилирования III. Для доказательства строения III озонируется (в C_2H_5Cl при —80° 2%-ной смесью O_3 с O_2) и озонид разлагается кипячением с водой, давая пировиноградную к-ту (определенную в виде ее 2,4-динитрофенилгидразона) и *мезо*-α,α′-диметилглутаровую к-ту (идентифицированную с чистым образцом по смешанной т-ре плавления и ИК-спектру). В УФ-спектре III имеется максимум при 216 *мμ* (lg ε 3,96). На основании свойств и результатов расщепления I приписывается структура лактона β-окси-α,α′,γ-триметилпимелиновой к-ты. Сообщение 4 см. РЖХим, 1957, 37797 Е. Клейнер

71788. Фузариновая кислота и аналогичные соединения. III. Синтез 5-пропилпиколиновой кислоты и 5-пентилпиколиновой кислоты. Н а к а с и м а (フザール酸及びその類似化合物に關する研究. 第 3 報. 5-Propylpicolinic Acid 及び 5-Pentylpicolinic Acid の合成. 中島辰巳), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac Soc. Japan., 1956, 76, № 2, 215—217 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что полученная ранее авторами 5-бутилпиколиновая к-та (РЖХим, 1955, 54454) идентична с фузариновой к-той, экстрагированной из фильтрата культуры *Gibberella fijikuroi* рисового растения. Синтезированы 5-пропил-(I) и 5-пентилпиколиновая к-та (II); 2-метил-5-этилпиридин превращают в 5-цианосоединение (III). III по р-ции Гриньяра переводят в 2-метил-5-пропионилпиридин (IV), т. пл. 156—157°, и в 2-метил-5-валероилпиридин (V), т. пл. 144°. Из IV и V по р-ции Кижнера — Вольфа получают соответственно 2-метил-5-пропилпиридин (VI), т. пл. 130—131°, и 2-метил-5-пентилпиридин (VII), т. пл. 129°. VI и VII с C_6H_5CHO дают 2-стирил-5-пропилпиридин, т. пл. 212—213°, и 2-стирил-5-пентилпиридин, т. пл. 171—172°. Полученные соединения окисляют $KMnO_4$ в ацетоне и получают I, т. пл. 127—128°, и II, т. пл. 101—102°. При изучении р-ции цианогруппы в 3-циан- и 2-метил-5-цианпиридине с реактивами Гриньяра установлено, что различные алкильные группы в реактиве (метил, этил, пропил или бутил) не дают большой разницы в выходах получаемого кетона. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 54454. Г. Челпанова

71789. Эпитетрациклин — связь между тетрациклином и «кватримицином». С т и в е н с, К о н о в е р, Г о р д о н, П е н н и н г т о н, У а г н е р, Б р у н и н г с, П и л г р и м (Epitetracycline — the chemical relationship between tetracycline and «quatrimycin». S t e p h e n s C. R., C o n o v e r L. H., G o r d o n P. N., P e n n i n g t o n F. C., W a g n e r R. L., B r u n i n g s K. J., P i l g r i m F. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1515—1516 (англ.)

Ранее сообщалось (РЖХим, 1956, 29159) об обратимой эпимеризации антибиотиков тетрациклина (I R = R′= H) (Ia), окситетрациклина (I R = H, R′= = OH) и хлортетрациклина (I R = Cl, R′= H). Был выделен изомер Ia — эпитетрациклин (кватримицин) (Iб), т. пл. 170—171° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ — 339° (*c* 0,5; CH_3OH; 0,1 н. в HCl). Установлено, что эпимеризация связана с обращением по $C_{(4)}$. Указанный вывод основан на следующих фактах: УФ-спектры Ia—Iб отличаются только в той части, которая соответствует хромофорной группе A: с группой A связаны 2 возможности эпимеризации: эпимеризация по $C_{(4)}$ и енольная таутомерия, связанная с образованием внутрикомплексной связи $CONH_2$-группы с группой OH или с $O_{(1)}$. Однако последняя возможность отпадает, так как 10-бензолсульфонилтетрациклинонитрил (IIa), $[\alpha]^{25}D$ —470° [*c* 1; $HCON(CH_3)_2$], и 10-бензосульфонилэпитетрациклинонитрил (IIб), $[\alpha]^{25}D$ —431°, полученные при обработке Ia и Iб $C_6H_5SO_2Cl$ в пиридине, показывают те же различия в спектрах, что и исходные в-ва. Кроме того, деsдиметиламинотетрациклин, т. пл. 210—215° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —260° [*c* 0,5; CH_3OH; 0,1н. в HCl (к-те)], в котором группа $N(CH_3)_2$ замещена на H, не подвергается эпимеризации. Приведены кривые УФ-спектров Ia, Iб, IIa и IIб. Л. Фельдштейн

71790. Синтез замещенных пенициллинов и простых структурных аналогов. XII. 6-бензилсульфамидопенициллановая кислота. Ш и х а н, Х о ф ф (The synthesis of substituted penicillins and simpler structural analogs. XII. 6-benzylsulfonamidopenicillanic acid. S h e e h a n J o h n C., H o f f D a l e R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 237—240 (англ.)

Синтезирован рацемат (I) сульфонильного аналога пенициллина (ср. сообщение XI. РЖХим, 1957, 11864), обладающий слабой антибиотич. активкостью (18,6 *ед/мг* против *D. pneumoniae*), который по конфигурации соответствует природному антибиотику и отличается от него только заменой CO-группы в боковой амидной пепи на SO_2-группу. I, устойчивый к минер. к-там, выделен в виде соли с N-(3,3-дифенилпропил)-пиперидином (аспасан) (II). Строение I и его соли подтверждается наличием сильной полосы поглощения при 5,26 μ (CO-группа в конденсированной β-лактамтиазолидиновой системе). Конденсацией *трет*-бутилового эфира полуальдегида фталимидомалоновой к-ты с пеницилламином (см. ссылку выше) получена смесь α- и γ-изомеров эфира карбоксидиметил-α-фталимидотиазолидинуксусной к-ты (III R = H, $R' = N(CO)_2C_6H_4$, $R'' = C(CH_3)_3$), причем γ-изомер кристаллизуется сразу. К 25,14 *г* γ-III в 200 *мл* чистого диоксана прибавляют 5 порциями эфирный р-р фенилдиазометана (~0,58 ммоля на 1 *мл*) до устойчивой (30 мин.) окраски, добавляют несколько капель HCOOH и эфиром извлекают диэфир (γ-IV $R = C_6H_5CH_2$, $R' = N(CO)_2C_6H_4$, $R'' = C(CH_3)_3$), выход 19,91 *г*, т. пл. 126,8—127,9° (из эф. и абс. сп.). Аналогично из α-III (выделенного из маточного р-ра при получении γ-III) получают α-IV, выход 4,95 *г*, т. пл. 165,2—166,7° (из абс. сп.). Общий выход изомеров 62%. 5,42 *г* γ-IV в 50 *мл* чистого триэтиламина кипятят (N_2, 15 час.) и при 0° отделяют 2,69 *г* α-IV, в фильтрат добавляют 1,84 *г* γ-IV, кипятят 20 час. и вновь отделяют 2,6 *г* α-IV, фильтрат кипятят 15 час. и получают еще 0,9 *г* α-IV, общий выход 68%, т. пл. 166—167° (из абс. сп.). 18,57 ммоля $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 14,93 ммоля α-IV в 100 *мл* чистого диоксана лиофилизуют через 21 час, остаток в 60 *мл* лед. CH_3COOH и 1,57 *мл* конц. HCl лиофилизуют через 20 мин., экстрагируют холодным CH_3OH и добавлением абс. эфира осаждают хлоргидрат аминоэфира [α-V $R = C_6H_5CH_2$, $R' = NH_2 \cdot HCl$, $R'' = C(CH_3)_3$], выход 72%, т. пл. 160,1—160,5° (разл.). К р-ру 8,24 ммоля α-V и 8,28 ммоля триэтиламина в 100 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют (5°, 55 мин.) одновременно 8,34 ммоля $C_6H_5CH_2SO_2Cl$ в 25 *мл* CH_2Cl_2 и 0,84 *г* триэтиламина в 25 *мл* CH_2Cl_2, через 20 час.

ХИМ

(0°) отфильтровывают 0,38 *г* исходного α-V и после удаления р-рителя получают сульфамид [α-VI R = $= C_6H_5CH_2$, R′ = $C_6H_5CH_2SO_2NH$, R″ = $C(CH_3)_3$], выход 85%, т. пл. 120,3—122,7° (из бзл.-петр. эф.). 1,24 *г* α-IV в 8 *мл* абс. C_6H_6 насыщают при 0° сухим HCl и через несколько часов (0°) отделяют хлоргидрат к-ты (VII R = $C_6H_5CH_2$, R′ = $C_6H_5CH_2SO_2NH$, R″ = H), выход 92%, т. пл. 124,6—127,5° (разл.). Смесь 1,1 *г* хлоргидрата VII, 1 *мл* $SOCl_2$ и 200 *мл* чистого CH_2Cl_2 размешивают 1 час при продувании быстрой струи N_2 добавляют 0,5 *мл* $SOCl_2$, кипятят 20 мин., разбавляют 100 *мл* абс. C_6H_6, отгоняют (20°) р-ритель, р-р остатка в 10 *мл* C_6H_6 промывают 5 *мл* 5%-ного р-ра $NaHCO_3$ и лиофилизуют. После хроматографии на Al_2O_3 в C_6H_6 получают бензиловый эфир I, выход 47%, т. пл. 128,1—129,8° (из ацетона-петр. эф.). Через суспензию 140 *мг* 30%-ного Pd/C + 0,25 *мл* лед. CH_3COOH в 5 *мл* диоксана пропускают H_2, прибавляют 45,7 *мг* эфира I и гидрируют 1 час, фильтрат лиофилизуют, к остатку в 5 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют 29,4 *мг* II, упаривают р-ритель в вакууме. Остаток растворяют в C_6H_6 и лиофилизуют. Полученное в-во немедленно кристаллизуют из 0,5 *мл* C_6H_6, к фильтрату прибавляют абс. эфир, общий выход соли I с II 74%, т. пл. 112—115° (разл.). Б. Дубинин

71791. Химия тироцидина. V. Аминокислотный порядок тироцидина В. Кинг, Крейг (The chemistry of tyrocidine. V. The amino acid sequence of tyrocidine B. King T. P., Craig L. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6627—6631 (англ.)

Установлен аминокислотный порядок в тироцидине Б (I). Последний представляет собой циклич. пептид следующего строения; D-фенилаланин-L-аспарагин-L-глутамин-L- тирозин-L- валин-L- орнитин-L-лейцин-D-фенилаланин-L-пролин-L-триптофан и от тироцидина А отличается лишь заменой L-фенилаланина на L-триптофан (см. часть IV, РЖХим, 1957, 26998). Эти выводы сделаны на основании следующих данных. Частичный гидролиз I HCl привел к выделению следующих пептидов; триптофан-фенилаланин (II), фенилаланин-аспарагин-глутамин (III), аспарагин-глутамин (IV), глутамин-тирозин, тирозин-валин-орнитин-лейцин, тирозин-валин-орнитин, валин-орнитин (V), орнитин-лейцин, валин-орнитин-лейцин-фенилаланин, орнитин-лейцин-фенилаланин, лейцин-фенилаланин (VI) и фенилаланин-пролин (VII). Для II — VII с 2,4-динитрофторбензолом были получены динитрофенилпроизводные, гидролизом которых установлены конечные аминокислоты каждого пептида. Выделение пептидов и установление их состава проводилось методами, применяемыми ранее: распределительное хроматографирование, противоточное распределение, электрофорез и хроматографирование на бумаге. Из 66 *мг* динитрофенил-D-фенилаланина с 27 *мг* метилового эфира L-пролина получают дипептид ранее описанным способом (Vaughn, Osato, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 676), гидролизуют его (100°, 75 мин. 4 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* 2,9 н. HCl, упаривают, растворяют в эфире, экстрагируют $NaHCO_3$, осаждают из р-ра и очищают противоточным распределением системой C_6H_6, CH_3COOH, 0,1 н. HCl (*K* 0,90) и получают лиофилизацией из CH_3COOH 26 *мг* динитрофенил-VII, $[\alpha]^{25}D$ +48° (*c* 0,46; хлф.). И. Линькова

71792. Синтез грамицидина С. Швицер, Зибер (Die Synthese des Gramicidin S. Schwyzer R., Sieber P.), Angew. Chem., 1956, 68, № 16, 518 (нем.)

При р-ции тритилдекапептида (с последовательностью аминокислотных остатков, отвечающей грамицидину С) с ди-(*n*-нитрофенил)-сульфитом образуется *n*-нитрофениловый эфир (I); при гидролизе I водн. CF_3COOH (~20°) остаток тритила отщепляется. Проведена циклизация (в горячем пиридине) полученной соли декапептида *n*-нитрофенилового эфира (см. РЖХим, 1957, 37802), продукт р-ции деионизирован и очищен от пептидов с открытой цепью хроматографией на Al_2O_3, выделено новое в-во дитозилграмицидин С (II), выход 28% (по отношению к I). Для сравнения II приготовлен из природного грамицидина С (III); природный и синтетич. II (и их ИК-спектры) идентичны. При действии Na в жидком NH_3 на II оба остатка тозила отщепляются, образуя III · 2 HCl (IV). Антибиотич. активность, ИК-спектры и другие физ. свойства природного и синтетич. IV идентичны. А. Лютенберг

71793. Органические синтезы в неводных растворах. II. Алкилирование производных глицина в жидком аммиаке. Часть II. Бензилирование и метилирование глицинангидрида в жидком аммиаке. Симо, Асами (Organic syntheses in non-aqueous solutions. II. The alkylation of glycine derivatives in liquid ammonia. Part II. Benzylation and methylation of glycine anhydride in liquid ammonia. Shimo Kôtarô, Asami Ryûzô), Sci. Repts Res. Inst Tohoku Univ., 1954, A6, № 6, 623—635 (англ.)

Глицинангидрид (I) реагирует с р-рами Li, Na, K или KNH_2 в жидком NH_3 с образованием металлич. производных, при действии на которые бензилихлорида (II) в жидком NH_3 образуется N,N′-дибензилглицинангидрид (III) с выходом до 66%. Наибольший выход III получен при р-ции 2 *г* I с KNH_2 (из 1,4 *г* K) в 70 *г* жидкого NH_3 и действии 5 *г* II (20 час., 20°). При проведении р-ции с II в C_6H_6 выход III составляет 31%; в эфире р-ция практически не идет. N,N′-дибензоилглицинангидрид (IV) в тех же условиях также образует III, вероятно, с промежуточным дебензоилированием и образованием K- (или Na)-производного I, N,N′-диацетилглицин в этих условиях расщепляется, образуя I и ацетамид. Не удалось провести метилирование Na- или K-производных I действием CH_3J в жидком NH_3. Полученные результаты авторы объясняют тем, что р-ции в жидком NH_3 могут протекать по 2 возможным механизмам: А) $R^-M^+ + \overset{+\delta-\delta}{R'X} \rightleftarrows R^- + {}^+R'XM^+ \overset{NH_3}{\rightleftarrows} R^- + H^+ + NH_2R' + \underset{+\delta-\delta}{MX} \rightleftarrows RH + NH_2R' + MX$. Б) $R^-M^+ + RX \rightleftarrows M^+ + R^-R'X \rightleftarrows M^+ + RR' + X^- \rightleftarrows RR' + MX$ (где M — металл, X — галоид). По схеме А протекает метилирование I и бензилирование гидантоина. По схеме Б — бензилирование I и IV. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 57653. С. Аваева

71794. Об ангидриде аспарагиновой кислоты. Микс, Ковач (Über das Anhydrid der Asparaginsäure. Mix H., Kovács J.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 19, 447 (нем.)

Бромистоводородная соль ангидрида L-аспарагиновой к-ты (I) получена отщеплением карбобензоксигруппы от ангидрида карбобензокси-L-аспарагиновой к-ты при помощи HBr в лед. CH_3COOH. I с жидким NH_3 дает смесь L-аспарагина и L-изоаспарагина, с избытком анилина — изомерные анилиды L-аспарагиновой к-ты, в водн. р-ре I мгновенно превращается в L-аспарагиновую к-ту (II). При растворении в избытке пиридина I дает-L-полиаспарагиновую к-ту (III). При гидролизе III получается почти чистая оптически II. Доказано, что термич. автоконденсация II в III (см. РЖХим, 1956, 50924) также идет через образование ангидрида аспарагиновой к-ты. В. Степанов

71795. Синтез производных аспарагиновой кислоты. II. N-алкилированные α- и β-аспарагины. Лившиц, Эдлиц-Пфефферман, Лапидот (Syntheses of aspartic acid derivatives. II. N-alkylated α- and β-asparagines. Liwschitz Y., Edlitz-Pfeffermann Yolan, Lapidoth Y.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 2069—3072 (англ.)

Реакцией N-алкилполуамида малеиновой к-ты (I) с бензиламином или другими аминами получены произ-

водные аспарагина типа $HOOCCHNHRCH_2CONHR'$, где R и R'— алкил или H. Из алифатич. аминов и циклогексиламина получаются производные α-аспарагина; из более слабых ароматич. аминов — (N'-алкил-β-аспарагины. Их разделение проведено с помощью диоксана, в котором β-изомер нерастворим. При избытке амина β-амид не образуется. Взаимодействием смешанного ангидрида N-бензиласпарагиновой к-ты и хлоругольной к-ты с аминами образуются производные α-аспарагина. При р-ции 0,1 моля малеинового ангидрида, в 150 *мл* абс. эфира с 0,1 моля амина в 20 *мл* эфира сразу осаждается I; кристаллизация из C_6H_6, если не указано иначе. Ниже приведены значения алкила, выходы в % и т. пл. полученных I в °C: этил, 88, 123°, *н*-пропил, колич., 102°; аллил, 93, 106°; изопропил, колич., 103°, *н*-бутил, колич., 79°; *н*-гексил, колич., 76°; циклогексил, колич., 150° (из хлф.-эф.); *п*-толил, 85%, 193° (из сп.); α-нафтил, колич., 134°. Смесь 0,035 моля I в 50 *мл* абс. диоксана и 0.035 моля бензиламина кипятят 60—75 мин., получаются N$_{(2)}$-бензил-N-алкил-D,L-аспарагины (II). Кристаллизация из сп., если не указано иначе. Приведены значения алкила, выходы в %, т. пл. и продолжительность р-ции в мин.: этил, 65, 208°, 60; *н*-пропил, 88, 218, 60'; аллил, 50, 211°, 60'; изопропил, 78, 229°, 75'; *н*-бутил, 78, 212°, 75', *н*-гексил 75, 209°, 75'; циклогексил, 50, 240° (осажден HCl из щел. р-ра), 60'; *п*-толил, 75, 224° (из воды), 60'; α-нафтил, 62, 199° (из воды), 60'. Гидрируют (5 час.) р-р 2—3 *г* II в 75 *мл* лед. CH_3COOH над 0,2 *г* 30%-го $PdCl_2$/C, р-ритель удаляют в вакууме, выходы N-алкил-D,L-аспарагинов колич. Кристаллизация из воды, если не указано иначе. Пометка [a)] у алкила указывает на частичное замыкание цикла и образование амида. Приведены значения алкила и т. пл.: этил [a)], 257°; *н*-пропил [a)], 263°; изопропил, 245°, *н*-бутил [a)], 265°; *н*-гексил, 257°; циклогексил, 247°; *п*-толил, 270°; α-нафтил, 239° (из сп.). $N_{(2)}$-алкил-D,L-аспарагины получают при кипячении полуамида малеиновой к-ты и алкиламина (по 0,025 моля) в 15 *мл* пиридина, кристаллизация из сп. Приведены значения алкила, выходы в %, т. пл. и продолжительность р-ции в мин.: метил, колич., 208°, 180; этил, колич., 203°, 45; аллил, 58, 199°, 60; *н*-пропил, 72, 211°, 60; изопропил, 66, 223°, 60; 1-окси-*н*-пропил, 60, 225°, 60; *н*-бутил, 70, 219°, 45; *н*-амил, 53, 221°, 45; циклогексил, 63, 221°, 150; *н*-гексил, 68, 223°, 45; бензил, 80, 216°, 60. К охлажд. р-ру смешанного ангидрида N-бензил-D,L-аспарагиновой к-ты и ClCOOH, приготовленного из 9 *г* N-бензил-D,L-аспарагиновой к-ты в 150 *мл* абс. диоксана добавляют 0,1 моля амина; через ~ 15 час. (~20°) осадок амида и хлоргидрата амина промывают эфиром, соли амина отделяют ацетоном. Диоксан удаляют в вакууме, из остатка выделяют N$_{(2)}$-бензил-N-алкил-D,L-α-аспарагины, кристаллизация из сп. Приведены значения алкила, выходы в % и т. пл.: этил, 72, 159°; *н*-пропил, 50, 163°; изопропил, 70, 182°; аллил, 55, 153°, *н*-бутил, 60, 161°; *н*-гексил, 55, 167°; циклогексил, 70, 188°. N-алкил-D,L-α-аспарагины получают аналогично β-изомерам, выходы колич. Приведены значения алкила и т. пл.: этил, 197° (из сп.); *н*-пропил, 222° (из водн. сп.); изопропил, 233° (из водн. сп.); *н*-бутил, 226° (из водн. сп.); *н*-гексил, 223° (из воды); циклогексил, 247° (из воды). Для определения α и β-изомеров использованы биуретовая р-ция и р-ция с $CuCO_3$. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 51420. А. Лютенберг

71796. Исследование синтеза оксипролина через производные 2-амино-4-пентеновой кислоты. Годри, Берленге, Ланжи, Пари (Études sur la synthèse de l'hydroxyproline à partir de dérivés de l'acide 2-amino-4-pentënoïque. Gaudry Roger, Berlinguet Louis, Langis André, Paris Gérard), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 4, 502—514 (франц.)

Изучен синтез оксипролина (I) по схеме Гаммарстена (Compt. rend. trav. lab. Carlsberg, 1916, **11**, 223), исходя из производных 2-аминопентеновой-4 к-ты (II) общей ф-лы $CH_2{=}CHCH_2CR'(COOR)(NHCOCH_3)$. Синтез проведен с этиловым эфиром (ЭЭ) аллилацетамидомалоновой к-ты (III) ($R = C_2H_5$, $R' = CO_2C_2H_5$), ЭЭ аллилацетамидоциануксусной к-ты (IV) ($R = C_2H_5$, $R' = CN$), 2-фталимидо-4-пентеновой к-той (V) ($R = R' = H$, вместо — $NHCOCH_3$ стоит — $N(CO)_2C_6H_4$), с аллилацетамидомалоновой к-той (VI) ($R = H$, $R' = COOH$), с ацетилаллилглицином (VII) ($R = R' = H$), с 5-аллилгидантоином (VIII) и 3-фенил-5-аллилгидантоином (IX). При действии Cl_2 и Br_2 на III и IV образуются соответствующие дигалоидные производные, особенно хорошо кристаллизующиеся в случае галоидирования IV. При той же р-ции с V, VI и VII происходит циклизация и образуются преимущественно производные 5-галоид-2-амино-4-валеролактона (X). При кислотном гидролизе 4,5-дигалоидокислот образуется, главным образом, 4,5-галоид-2-аминовалериановая к-та (XI), которая при нагревании в щел. среде циклизуется в I с небольшой примесью 2-амино-4,5-диоксивалериановой к-ты (XII). При кислотном гидролизе производных X с последующей щел. обработкой, наоборот, образуется как главный продукт р-ции XII и в качестве побочного продукта I, что особенно резко выражено с производными бромлактонов. Для отделения примеси XII от I разработан метод фракционированного осаждения Cu-солей. Cu-соль I выпадает при охлаждении водн. конц. р-ра, а Cu-соль XII при добавлении этанола к упаренному фильтрату. III получен из 0,2 моля $CH_3CONHCH(COOC_2H_5)_2$ и 0,23 моля аллилбромида конденсацией при помощи 0,2 моля C_2H_5ONa, выход 72% т. пл. 46° (из сп.). 0,035 моля III растворено в 50 *мл* $CHCl_3$ и после охлаждения до 10° введен Cl_2 до теоретич. привеса. После очистки выход дихлорида III 18%, т. пл. 54—61°. Дибромид III получен бромированием в $CHCl_3$, выход 50%, т. пл. 85°. Гидролиз дихлорида III. 1 *г* дихлорида III растворен в 15 *мл* лед. CH_3COOH, добавлено 25 *мл* конц. HCl и нагрето 4 часа, после удаления к-т остаток растворен в воде и нагрет до кипения с избытком $Ba(OH)_2$ (0,8 *г*) (16 час.). В реакционной смеси, освобожденной от Ba^{2+} и обработанной углем, определено содержание оксипролина (McFarlane W. D., Guest G. H., Can. J. Research, 1939, **B17**, 139) и XII (Rees N. W., Biochem. J., 1946, **40**, 632). Найдено I 69% и XII 13%. При гидролизе дибромида III получено 57% I и 33% XII. При проведении этих р-ций без промежуточного выделения дигалоидопроизводных выходы составили: для дихлорида III 78 и 17%, для дибромида 28 и 49%. IV получен из 0,2 моля $CH_3CONHCH_2COOC_2H_5$, 0,33 моля аллилхлорида в 75 *мл* безводн. этанола с 0,2 моля C_2H_5ONa, выход 93%, т. пл. 89°. Дихлорид IV, выход 70%, т. пл. 100—105°; дибромид IV, выход 75%, т. пл. 114—115°. При кислотном гидролизе и циклизации в щел. среде в выше указанных условиях дихлорид IV дает 79% I и 17% XII, а дибромид IV 25% I и 63% XII. Аллилглицин (XIII) получен омылением и декарбоксилированием IV с H_2SO_4, выход 46%, т. пл. 246—248°. V из XIII при замене —$NHCOCH_3$ на —$N(CO)_2C_6H_4$ путем нагревания XIII с фталевым ангидридом, выход 85%, т. пл. 120—121°. 2-фталимидо-5-хлор-4-валеролактон (XIV) образуется при действии $SOCl_2$ на V в лед. CH_3COOH, выход 20,5%, т. пл. 187—188° (из ацетона). 2-фталимидо-5-бромо-4-валеролактон (XV) из V в лед. CH_3COOH и Br_2 в CCl_4, выход 31%, т. пл. 189—190°. Гидролиз XIV и XV проведен в смеси лед. CH_3COOH и конц. HCl, циклизация кипячением с избытком $Ba(OH)_2$ 6 час., выход из хлорида 27% I и 38% XII; из бромида выход 24% I и 48% XII. VII получен из VI декарбоксилированием при нагревании на бане с воском до 125°, выход 57%, т. пл. 112° (из $CHCl_3$

ХИМ

осаждением петр. эф.). Из VI и VII при последовательном бромировании, гидролизе и циклизации без промежуточного выделения бромидов были получены смеси, которые при хроматографии на бумаге дали равные кол-ва I и XII. Е. Каверзнева

71797. Аминокислоты. III. Циклические гуанидинокислоты и их производные. Гармез, Уинтроп, Грант, Мак-Кей (Amino acids. III. Cyclic guanidino acids and their derivatives. Garmaise D. L., Winthrop S. O., Grant Gordon A., McKay A. F.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 6, 743—748 (англ.)

Описан удобный метод синтеза 2-(карбоксиалкиламино)-2-имидазолинов $RNCH_2CH_2N{=}CNH(A)COOH$ (**I**), где A — алкиленовая группа (или таутомерных-2-(карбоксиалкилимино)-имидазолинов) из аминокислот и циклич. изотиомочевин с выходом до 96%. Из эфиров **I** при нагревании с аминами получены соответствующие амиды. γ-Аминомасляная к-та (**II**): 2,5 моля 2-пирролидона гидролизуют 1,3 моля $Ba(OH)_2$ в 1 *л* воды 2 часа при 100°. Р-р нейтрализуют 2,3 н. H_2SO_4. Из фильтрата после выпаривания выделяют 68% **II**, т. пл. 198—198,5° (из сп.). ε-Аминокапроновая к-та (**III**): из 1 моля капролактама и 0,55 моля $Ba(OH)_2$ аналогично **II**. Выход **III** 76,5%, т. пл. 200—202° (из сп.). 2-(γ-карбоксипропиламино)-2-имидазолин (**IV**): метод А. Р-р 1 моля 2-метилмеркапто-2-имидазолиниодида (**V**), 0,95 моля **II**, 2 моля NaOH в 2 *л* воды оставляют на **три** дня при ~20°. Разбавляют до 6 *л* и пропускают через колонку со смолой (2 *л* амберлита JRA-400 и 2 *л* амберлита JRC-50) со скоростью 20 *мл* в 1 мин. Промывают водой, элюат и промывные воды упаривают в вакууме, выход **IV** 100 *г*, т. пл. 224—225° (из CH_3OH); т. пл. пикрата 171—172° (из сп.). Метод Б. Р-р 0,5 моля **V** в 500 *мл* воды пропускают через колонку с амберлитом IRA-400 (1 *л*) со скоростью 7 *мл* в 1 мин., затем колонку промывают 2 *л* воды. Прибавляют к элюату 0,49 моля **II** и смесь оставляют при ~20° на 60 час. После упаривания в вакууме и кристаллизации из CH_3OH получен **IV**. Выход сырого **IV** 95%. Метод В. 0,1 моля **V** прибавляют к р-ру 0,2 моля KOH в 12 *мл* воды. Р-р экстрагируют эфиром (4 × 50) и экстракт упаривают в вакууме. Выход 2-метилмеркапто-2-имидазолина (**VI**) 77,5%. 9 *г* **VI** и 0,073 моля **II** нагревают в 100 *мл* CH_3OH до прекращения выделения CH_3SH и концентрируют в вакууме, выход **IV** 96%. 1-(β-оксиэтил)-2-(γ-карбоксипропиламино)-2-имидазолин (**VII**): р-р 0,62 моля **II**, 0,6 моля 1-(β-оксиэтил)-2-метилмеркапто-2-имидазолинийодида (**VIII**) и 0,62 моля NaOH в **3** *л* воды оставляют на 3 дня при ~20°. Далее обрабатывают по методу А для **IV**. Выход **VII** 36 *г*, т. пл. 204,5—205,5° (из CH_3OH). 1-(β-оксиэтил)-2-(ε-карбоксипентиламино)-2-имидазолин (**IX**): 0,4 моля **VIII** в 62 *мл* абс. C_2H_5OH прибавляют к 2,42 н. KOH в абс. C_2H_5OH при 0°. К р-ру добавляют 680 *мл* эфира, выпавший KJ отфильтровывают. К фильтрату прибавляют 0,35 моля **III** и эфир отгоняют. Спирт. р-р кипятят до прекращения выделения CH_3SH, выход **IX** 78%, т. пл. 209—210° (из CH_3OH). 2-(γ-карбэтоксипропиламино)-2-имидазолин (**X**): 0,1 моля **IV** этерифицируют 0,3 моля HCl (газа) в 150 *мл* C_2H_5OH, выход **X** 89,5%; пикрат, т. пл. 114—115° (из 50%-ного сп.). 2-(N-γ-диметиламинопропил-γ-карбамилпропиламино)-2-имидазолин (**XI**): 0,087 моля хлорида **X** и 0,1 моля γ-диметиламинопропиламина в 200 *мл* абс. C_2H_5OH кипятят 4 часа, р-р упаривают досуха, остаток растворяют в 300 *мл* воды, пропускают через колонку с амберлитом IRA-400 (400 *мл*) и промывают водой (1 *л*). После упаривания элюата получают 5,5 *г* коричневой массы, из которой не удается выделить моно- и дихлоргидраты **XI**; т. пл. пикрата, 155—155,5°. 2-(N-β-диэтиламиноэтил-γ-карбамилпропиламино)-2-имидазолин (**XII**): из 0,029 моля 2-(β-карбэтоксиэтиламино)-2-имидазолинхлорида и 0,029 моля β-диэтиламиноэтиламина (т. кип. 146—150°, $n^{25}D$ 1,4345), как указано для **XI**. Элюируют CH_3OH, получают 35,6% резиноподобного в-ва. Пикрат **XII**, т. пл. 135—135,5°. 2-(N-γ-диметиламинопропилкарбамилметиламино)-2-имидазолин (**XIII**): 0,02 моля хлоргидрата 2-(карбэтоксиметиламино)-Δ^2-1,3-диазациклопентена и 0,02 моля N,N-диметиламинопропиламина кипятят 4 часа в 40 *мл* абс. C_2H_5OH, охлаждают и выделяют 22,5% к-ты 2-(карбоксиметиламино)-Δ^2-1,3-диазациклопентена, т. пл. 280° (разл.). Из фильтрата при упаривании досуха в вакууме получают хлорид **XIII** 74,8%. Дипикрат, т. пл. 189,5—191°. Монопикрат хлорида диметиламиноэтилового эфира 2-(ε-карбоксипентиламино)-2-имидазолина: 0,05 моля 2-(ε-карбоксипентиламино)-2-имидазолина и 0,05 моля диметиламиноэтанола суспендируют в 150 *мл* толуола и нагревают при 140° 10 час., через р-р пропускают HCl (газ), а толуол медленно отгоняют. По мере необходимости прибавляют новые порции толуола. Маслообразный осадок превращают в пикрат, выход 63,5%, т. пл. 186—187,5° (из сп.). Аналогично получены: монопикрат хлорида диметиламиноэтилового эфира 2-(γ-карбоксипропиламино)-2-имидазолина, т. пл. 188—189° (из ацетонитрила), выход 46,3%; дипикрат диметиламиноэтилового эфира 2-(карбоксиметиламино)-2-имидазолина, т. пл. 161,5—165,5°. (из ацетонитрила), выход 48%; дипикрат диизопропиламиноэтилового эфира 2-(ε-карбоксипентиламино)-2-имидазолина, т. пл. 127—130°, выход 86,6%; дипикрат диэтиламиноэтилового эфира 2-(ε-карбоксипентиламино)-2-имидазолина т. пл. 120—123°, выход 68,8%. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 54528. Е. Морозова

71798. О синтезе оптически активных диастереомеров цистатионина и аллоцистатионина и о методах их разделения. Шёберль, Тёйбер (Über die Synthese der optisch aktiven Diastereomeren Cystathionin und Allocystathionin und über Methoden zu deren Trennung. Schöberl Alfons, Täuber Günther), Liebigs Ann. Chem., 1956, **599**, № 1, 23—37 (нем.)

Синтезированы цистатионин (**I**) и аллоцистатионин (**II**) путем присоединения лактона гомоцистеина (**III**) к N-ацетиламиноакриловой к-те (**IV**). Исходный S-бензил-DL-гомоцистеин (**V**) был получен (выход 75%) нагреванием DL-метионина (**VI**) с бензилхлоридом в присутствии следов H_2SO_4. Разработаны условия разделения **V** на оптич. антиподы папаин-анилидным методом. S-бензильная группа затем отщеплялась Na в NH_3. Отмечено, что образующиеся из L- и D-гомоцистеина (**VII**) диастереомеры цистатионина вращают свет почти на одинаковую величину, что S-эфиры и их метиловые эфиры не различаются по хроматограмме, дают с винной к-той соли с одинаковыми т-рами плавления. Установлено, что синтетич. продукт обладает ~¹/₄ активности природного **I**, следовательно, содержит 50% D- и L-**I**. Для разделения **I** и **II** на оптич. антиподы применен метод дробной кристаллизации N, N'-дибензоильных производных D- и L-**I** и **II**. Суспензию из 20 *г* DL-гомоцистина, 40 *мл* конц. HCl и 12 *г* олова нагревают ~12 час. на водяной бане, приливают 3—4 *л* воды, пропускают H_2S и упаривают в вакууме при 40° досуха. Выход **III** 12 *г*, т. пл. 200° (разл.; из сп.). Нагревают 1 *г* **III**·HCl с 1 *г* **IV** в слабо аммиачном р-ре (pH 7,5) в токе N_2 до отрицательной р-ции на SH, подкисляют лед. CH_3COOH до pH 5 и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в CH_3OH, смешивают с р-ром ацетата свинца (50 *г* ацетата в 100 *мл* CH_3OH), осадок обрабатывают теплым водн. р-ром H_2S, фильтрат упаривают досуха. Моноацетилцистатионин растворяют в CH_3OH (0°) и осаждают эфиром. 45 *г* **VI**, 500 *мл* конц. HCl, 45 *мл* бензилхлорида и 2 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 10 час, экстрагируют эфиром и водн. р-р упаривают

XUM

в вакууме; к остатку добавляют 750 *мл* воды и нейтрализуют 12%-ным р-ром LiOH. Выход **V** 74%, т. пл. 235° (разл.; из воды). Аналогично можно получать **V** из N-ацетил-DL-метионина с выходом 60%. R_f **V** 0,76 в смеси бутанол-лед. CH_3COOH-H_2O (2 : 1 : 1). К 22,5 *г* **V** в 100 *мл* 1 н. NaOH при охлаждении и размешивании добавляют 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 300 *мл* 2 н. NaOH, размешивают еще 30 мин. при $\sim 20°$ и подкисляют 6 н. H_2SO_4. Выход N-ацетил-S-бензил-DL-гомоцистеина (**VIII**) 70%, т. пл. 113,5—114,5° (из бзл.). К р-ру 13,5 *г* **VIII** в 35 *мл* 1 н. NaOH добавляют 200 *мл* 0,2 *М* р-ра динатриевого цитратного буфера (pH 5), 9,3 *мл* анилина при нагревании на водяной бане и затем экстракт из 4 *г* папаина в 50 *мл* цитратного буфера, 0,8 *г* хлоргидрата цистеина, 0,3 *г* тетраацетата этилендиамина, и буферный р-р до 500 *мл*; р-р оставляют в закрытом сосуде при 40°. Через 3 дня осадок отсасывают, промывают р-ром $NaHCO_3$ и H_2O. Выход анилида N-ацетил-S-бензил-L-гомоцистеина (**IX**) 96%, т. пл. 135° (из 50%-ного ацетона), $[\alpha]^{21} D + 24{,}8°$ (*c* 1,1; в лед. CH_3COOH). Фильтрат после отделения **IX** кипятят с активированным углем, подкисляют по конго и получают N-ацетил-S-бензил-D-гомоцистеин (**X**), т. пл. 131°, $[\alpha]^{21} D$ —14,8° (*c* 1,15; лед. CH_3COOH). Для получения S-бензил-L- и D-гомоцистеина (**XI**) кипятят 10 *г* **IX** 4 часа с 700 *мл* 4. HCl, а **X**—2 часа с 2 н. HCl. Выделяют так же, как **V**. Выход L- и D-**XI** 90% $[\alpha]^{18} D$ для L-**XI** + 22,4° (*c* 0,95; 1 н. HCl), для D-**XI** — 22,4° (*c* 1,25, 1 н. HCl). К р-ру 4,5 *г* L- или D-**XI** в 100 *мл* жидкого NH_3 при —40° добавляют 1 *г* Na, избыток Na удаляют сухим NH_4Cl, удаляют NH_3 током N_2, добавляют 100 *мл* кипяченой воды, нейтрализуют р-ром 2 н. HCl, добавляют 5,2 *г* **IV**, доводят pH р-ра до 8—9 насыщ. р-ром LiOH и нагревают на водяной бане до отрицательной р-ции на SH. Все операции ведут в токе азота. После осторожного упаривания кипятят 2 часа с 250 *мл* 2 н. HCl, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* воды, доводят pH до 6 10%-ным р-ром LiOH (40 *мл*) и высаживают оптически активный **I** и **II** 50 *мл* спирта и 10 *мл* диоксана. Выход **I** и **II** 88,5 и 98,5%. **I** и **II** кристаллизуются в характерных кристаллах. $[\alpha]^{20} D$ для смеси L-*алло*- и D-цистатионина — 24,2° (*c* 1,03; 1 н. HCl). Для D-*алло*- + L-цистатионина + 24,0° (*c* 1,98; 2 н. HCl). Смесь с D-винной к-той плавится при 141°. Бензоилированием этой смеси получают 85—92% смеси N, N′-дибензоилцистатионина и N, N′-дибензоилаллоцистатионина. Кристаллизацией из 70%-ного спирта смесь разделяют на 2 смеси N, N′-дибензоильных производных L-аллоцистатионин + D-цистатионина (**XII**), $[\alpha]^{20} D + 13{,}9°$ (*c* 2,12; 2 н. NaOH), и D-аллоцистатионина + L-цистатионина (**XIII**), $[\alpha]^{20} D$ — 14,8° (*c* 2,2; 2 н. NaOH). Для разделения 4,3 *г* смеси **XII**, 2 *мл* анилина, экстракт из 800 *мг* папаина, 100 *мг* хлоргидрата L-цистеина, 7 *мл* 2 н. NaOH и 0,2 *М* цитратного буфера (100 *мл*) оставляют на 2 дня при 40°, осадок отсасывают, промывают р-ром $NaHCO_3$, гидролизуют конц. HCl и выделяют **II** (как описано для аминокислот). Выход **II** 86%, $[\alpha]^{20} D — 21{,}2°$ (*c* 1,75, 2 н. HCl). Смесь с D-винной к-той плавится при 142°. Из фильтрата после отделения **II** получают N, N′-дибензоил-D-цистатионин с выходом 52%, т. пл. 233—234° (из 70%-ного сп.). Для разделения смесь **XIII** дробно кристаллизуют из 60%-ного спирта (5 *г* **XIII**, 150 *мл* сп.) и получают N, N′-дибензоил-L-цистатионин, т. пл. 233—234° и N, N′-дибензоил-D-аллоцистатионин, т. пл. 184°. **I** и **II** с колич. выходом получают гидролизом из дибензоильных производных (ДП) (1 *г* ДП, 20 *мл* лед. CH_3COOH, 40 *мл* конц. HCl, 3 часа). Выделяют **I** и **II**, нейтрализуя р-ром LiOH до pH 6, и высаживают спиртом. Для получения Cu-соли **I** или **II** кипятят с суспензией CuO или $CuCO_3$. Е. Чаман

71799. Реакции бисдиазогексана с аминокислотами, меркаптанами, кератином шерсти и фиброином шелка. Цан, Вашка (Reaktionen von Bisdiazohexan mit Aminosäuren, Mercaptanen, Wollkeratin und Seidenfibroin. Zahn Helmut, Waschka Otto), Makromolek. Chem., 1956, **18—19**, 201—216 (нем.; рез. англ.)

Бисдиазогексан (**I**) реагирует с ацетилглицином (**II**), гиппуровой к-той и ацил-ε-аминокапроновой к-той с образованием *бис*-эфиров. Неацилированные аминокислоты не вступают в р-цию с **I**. При р-ции **I** с тиофенолом (**III**) и бензилмеркаптаном (**IV**) образуются биотиоэфиры, которые могут быть окислены в сульфоны. При сливании хлороформного р-ра этилового эфира L-цистеина с эфир. р-ром **I** получают смесь L-S,S′-гексаметилен-*бис*-L-цистеина (**V**), этилового эфира **V** (т. пл. 270—290°, с разл.) и 3 в-в неизвестного строения. Тетрагидрофурфуриловый спирт и вторичный бутанол не реагируют с **I**. Этиловый эфир L-тирозина медленно реагирует с **I**, образуя смесь 0,0′-гексаметилен-*бис*-L-тирозина (**VI**) и его этилового эфира. Р-ция **I** с восстановленной шерстью протекает с образованием **V** и **VI**, выделяющихся после гидролиза. В фиброине с **I** реагируют OH- и COOH-группы тирозина. Р-р 58 *г* гексаметилендиамина в 200 *мл* воды подкисляют 100 *мл* конц. HCl, доводят до pH 9 р-ром NaOH, смешивают с р-ром 81 *г* KCNO в 150 *мл* воды и нагревают. Получают 87,5 *г* гексаметилендимочевины (**VII**), т. пл. 201° (из воды). К 80 *г* **VII** в 450 *мл* воды добавляют 54,6 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,8) и при 0° за 3 часа добавляют р-р 80 *г* $NaNO_2$ в 180 *мл* воды. Выход динитрозогексаметилендимочевины (**VIII**) 45%, т. пл. 150° (из CH_3OH). 10 *г* **VIII** медленно вносят при 0° в смесь 20 *мл* 40%-ного KOH и 80 *мл* эфира. Выход **I** 21—40%. К р-ру 2,7 *г* **II** в 50 *мл* диметилформамида прибавляют медленно р-р 1,54 *г* **I** в 50 *мл* эфира при 0—5°. Выход *бис*-(N-ацетилглицил)-гександиола-1,6 (сироп) 87%. Аналогично получают *бис*-(N-бензоилглицил)-гександиол-1,6 (выход 70%), *бис*-(N-ацетил-ε-аминокапроил)-гександиол-1,6 (выход 80%) и *бис*-(N-бензоил-ε-аминокапроил)-гександиол-1,6 (выход 24%), т. пл. 151—153° (из абс. сп. и эф.). При сливании эфир. р-ров **I** с эфир. р-рами **III** или **IV** получают S,S′-гексаметиленбистиофенол (выход 50,3%, т. пл. 83° (из абс. сп.)), и S,S′-гексаметилен-*бис*-бензилмеркаптан, т. пл. 52° (перегонка в высоком вакууме и кристаллизация из сп.). Нагреванием последних с H_2O_2 в лед. CH_3COOH получают соответствующие сульфоны: гексаметилен-*бис*-фенилсульфон (т. пл. 113—114° (из абс. сп.)) и гексаметилен-*бис*-бензилсульфон (т. пл. 166°). Из 6 *г* этилового эфира N-бензоил-L-тирозина и $CHCl_3$ и 2,4 *г* **I** в эфире получают диэтиловый эфир O,O′-гексаметилен-*бис*-(N-бензоил-L -тиразина), выход 5,6%, т. пл. 144—146°. Приведены R_f ряда полученных соединений и исследование гидролизатов шерсти и фиброина шелка после действия **I**. Е. Чаман

71800. Реакции распада пептидов в условиях циклизации. Хейнс, Вальтер, Мюллер (Peptid-Abbaureaktion unter Cyclisierungsbedingungen. Heyns K., Walter W., Müller Friedrich), Angew. Chem., 1956, **98**, № 19, 617 (нем.)

В условиях циклизации пептидов (РЖХим, 1954, 19928) при гидрировании азида карбобензокси (КБЗ) D,L-лейцил-глицил-глицина (**I**) над Pd-чернью в этилацетате при $\sim 20°$ вместо циклолейцил-глицил-глицина получены КБЗ-D,L-лейцил-глицинамид (R_f 0,82), D,L-лейцил-глицинамид (R_f 0,27) и в незначительном кол-ве КБЗ-D,L-лейцил-глицил-глицинамид (R_f 0,90) и в-ва с R_f 0,38 и 0,62. Наряду с этим образуется формальдегид. Приведена схема распада **I**. Е. Морозова

71801. Гидразинолиз пептидов и белков. II. Фундаментальное изучение возможности определения конечных аминокислот у карбоксильного конца белков. Акабори, Оно, Икэнака, Окада, Ханафуса, Харуна, Цугита, Сугаэ, Мацусима (Hydrazinolysis of peptides and proteins. II. Fundamental studies on the determination of the carboxyl-ends of proteins. Akabori Shiro, Ohno Ko, Ikenaka Tokuji, Okada Yoshimi, Hanafusa Hidesaburo, Haruna Ichiro, Tsugita Akira, Sugae Kin-ichi, Matsushima Taijiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 4, 507—518 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (см. Сообщение I, Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, **25**, 214; РЖХимБх, 1956, 7360; 1957, 15063) подробно изучена возможность применения гидразинолиза для определения С-конечных аминокислот в пептидах и белках. При нагревании пептидов с безводн. гидразином (I) пептидные связи расщепляются и образуются гидразиды аминокислот (ГА) и свободная С-конечная аминокислота. Процесс осложняется рядом побочных р-ций. Показано, что аминокислоты частично разлагаются при нагревании с I. Наибольшему разложению подвергаются цистин, орнитин, глутаминовая к-та, триптофан; аргинин разлагается полностью до орнитина. ГА стабильны в нейтр. и слабо кислых р-рах, однако подвергаются гидролизу в щел. р-рах. 1%-ный р-р $NaHCO_3$ гидролизует за 6—8 час. до 0,2% ГА; при нагревании ГА с I (10 час.) образуется до 1% свободных аминокислот. Приближенная оценка скоростей основных и побочных процессов показывает, что образование более чем 0,5 моля свободной аминокислоты на 1 моль подвергнутого гидразинолизу пептида, позволяет считать эту аминокислоту конечной в пептидной цепи. Образование меньших чем 0,2 моля кол-в свободных аминокислот можно отнести за счет побочных процессов. Изучены также условия выделения ГА из реакционной смеси, предварительной обработкой смеси изовалеральдегидом, переводом остатка в 2,4-динитрофенильные производные и фракционной экстракцией последних. Показано, что по характеру состава соответствующих ГА можно судить о способе связи аспарагильного и глутамильного остатка в пептидах. Разработаны 3 стандартных схемы гидразинолиза для определения С-конечных аминокислот в пептидах и белках. Приведены некоторые представления о механизме р-ции и о пределах применения метода. С. Аваева

71802. Структура дрожжевой рибонуклеиновой кислоты. Часть XVI. Природа метилированной дрожжевой рибонуклеиновой кислоты и ее устойчивость по отношению к щелочи. Баркер, Нун, Парсонс, Пиксток, Смит (The constitution of yeast ribonucleic acid. Part XVI. The nature of methylated yeast ribonucleic acid and its stability to alkalis. Barker G. R., Noone T. M., Parsons M. A., Miss, Pickstock L., Miss, Smith D. C. C.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2005—2010 (англ.)

Из гидролизата метилированного аденозин-3'-фосфата выделены D-рибоза, 2-(I), 3-(II) и 5-О-метил-D-рибоза (III). При фракционировании гидролизатов метилированной дрожжевой рибонуклеиновой к-ты (IV) выделены I, II, III, 2,3-, 2,5- и 3,5-ди-О-метил-D-рибоза. Делается вывод, что а) метод метилирования нельзя использовать для определения положения фосфорного остатка в рибозе; б) метилирование IV протекает неполностью и сопровождается расщеплением и в) ввиду стабильности фосфоэфирной связи в продуктах метилирования выход сахаров после гидролиза мал. Часть XV см. J. Chem. Soc., 1952, 369. З. Шабарова

71803. Выделение децен-7-ола-1 из асцидии. Кита (Isolation of 7-decen-1-ol from an *Ascidian*. Kita Minoru), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 436—438 (англ.)

Из неомыляемой части *Halocynthia roretzi* v. Drasche выделен децен-7-ол-1 (I), т. кип. 90°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4534, d_4^{25} 0,8520. Строение I доказано гидрированием над PtO_2. 3,5-динитробензоат полученного насыщ. спирта, т. пл. 55—57°, не дает депрессии с 3,5-динитробензоатом деканола. Положение двойной связи определено периодатным расщеплением гликоля, полученного при обработке I H_2O_2 и HCOOH. Выделен C_2H_5CHO. ИК-спектр I показал слабую, но отчетливую полосу поглощения при 10,3 μ, характерную для *транс*-соединений, и полосы при 13,9 и 7,1 μ, характерные для *цис*-соединений. I имеет, очевидно, *цис*-конфигурацию с небольшой примесью *транс*-соединения. Для подтверждения этого *транс*-децен-7-ол-1 (II) (синтез *цис*-деценола значительно сложнее) был синтезирован следующим образом: при конденсации *н*-масляного альдегида с малоновой к-той в присутствии триэтаноламина получена *транс*-гексен-3-овая к-та, т. кип. 110°/15 *мм*, которая $LiAlH_4$ была восстановлена до *транс*-гексен-3-ола-1 (III) (т. кип. 58—59°/20 *мм*); 3,5-динитробензоат III, т. пл. 47—48°. При бромировании III PBr_3 по ранее описанному методу (Goering и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3314) получен 1-бромгексен-3, т. кип. 47°/20 *мм*, который при конденсации с Na-малоновым эфиром после омыления и декарбоксилирования при 170° дал октен-5-овую к-ту (IV), т. кип. 110°/5 *мм*, и побочный продукт, т. кип. 55°/17 *мм*, очевидно, 1-этоксигексен-3. IV восстановлена $LiAlH_4$ до 5-октенола-1 (V), т. кип. 79°/8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4451, d_4^{25} 0,8496. V при бромировании PBr_3 дал 1-бромоктен-5, т. кип. 75°/10 *мм*, который после конденсации с Na-малоновым эфиром дал децен-7-овую к-ту, т. кип. 135—140°/10 *мм*, восстановление последней $LiAlH_4$ привело к II, т. кип. 92°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4518, d_4^{25} 0,8520, 4-йоддифенилуретан II, т. пл. 138—139° (из ацетона). I имеет запах, обычный для морских беспозвоночных, и может быть внесен в список душистых ненасыщ. спиртов. Л. Аксанова

71804. β-Окси-β-метил-δ-валеролактон (диванолонвая кислота), новый биологический фактор. Вульф, Гофман, Олдрич, Скегс, Райт, Фолкерс (β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolactone (divalonic acid), a new biological factor. Wolf Donald E., Hoffman Carl H., Aldrich Paul E., Skeggs Helen R., Wright Lemuel D., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 449 (англ.)

Предварительное сообщение о новом ацетатзамещающем факторе для молочных бактерий, идентифицированном как β-окси-β-метил-δ-валеролактон (I), или лактон диваноловой к-ты (II — к-та). Получен бензгидриламид II, т. пл. 92—93°, $[\alpha]^{20}D$ —2,0° (*c* 20 *мг/мл*, сп.), и его моноацетат, т. пл. 104—105°, $[\alpha]^{20}D$ +1,6° (*c* 45 *мг/мл*, сп.). Открытие и синтез I описываются (работы в печати). Приводятся данные ИК-спектра I. Из β-окси-β-метилглутаровой к-ты синтезирован D,L-I Имеется указание относительно роли I и II в биосинтезе стероидов (РЖХимБх, 1957, 20384). Я. Нехлин

71805. Постоянные особенности высших жирных кислот из липидов бациллы туберкулеза. Аллен, Кейсон (Persistent characteristics of the higher fatty acids from the lipides of the tubercle bacillus. Allen C. Freeman, Cason James), J. Biol. Chem., 1956, **220**, № 1, 407—414 (англ.)

В липидах бацилл туберкулеза еще из двух штаммов, кроме изученных ранее (РЖХимБх, 1955, 15669) найдены те же к-ты: пальмитиновая, C_{18}, C_{19} и сложная смесь (+) и (—) к-т C_{20} и выше, в том числе α-β-ненасыщ. Выделена C_{27}-фтиеновая к-та, идентичная с изолированной ранее, $[\alpha]^{25}D$ +19,6° (хлф.). Приведены кривые фракционированной перегонки метиловых эфиров к-т. А. Верещагин

71806. О «нитевидном факторе», токсическом липиде из *Mycobacterium tuberculosis*. Синтез веществ, обладающих активностью «нитевидного фактора» (эфиры трегалозы и разветвленных синтетических кислот). Полонская, Ферреоль, Тубиана, Ледерер (Sur le «cord factor», lipide toxique de *Mycobacterium tuberculosis*. Synthèses de substances à activité de «cord factor» (Esters de tréhalose et d'acides ramifiés synthétique). Polonsky Judith, m-me, Ferreol Geneviève, m-me, Toubiana Raoul, Lederer Edgar), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1471—1478 (франц.)

Синтезированы аналоги «нитевидного фактора» (НФ), образующегося в вирулентных штаммах *Mycobacterium tuberculosis* (РЖХимБх, 1957, 14267, 16441) эфир трегалозы (Т) с 2-эйкозил-3-окситетракозановой к-той (I) и 2-эйкозилтетракозен-2-овой к-той (II). Все эфиры I в дозах 0,1 *мг* проявляют токсичность, характерную для НФ, эфиры II в той же дозе не токсичны. 9,2 *г* I превращают в ацетат, выход 9,1 *г*, т. пл. 59—61°; его переводят в хлорангидрид (III) действием ($COCl_2$). При взаимодействии 0,5 *г* Т и 2,019 *г* неочищ. III в пиридине (2 недели, 20°) образуется смесь эфиров Т с 2-ацетил-I; наименее растворим 6-моноэфир (IV), выход 0,549 *г*, т. пл. 215° (из эф.), 56° (*c* 0,582; хлф.). Из маточного р-ра хроматографированием на SiO_2-геле Девисона, затем на кремневой к-те Малинкродта выделяют 6,6′-диэфир (V), т. пл. 52—53°, [α] +40,5° (*c* 0,420; хлф.) и 6,6′,2-триэфир I, т. пл. 50—51°, [α]*D* +23,5° (*c* 0,340; хлф.). Метиловый эфир I обрабатывают *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине, неочищ. тозилат-I омыляют 6%-ным р-ром KOH в смеси диоксана и CH_3OH (1 : 1), продукт метилируют CH_2N_2, получают метиловый эфир II, т. пл. 50—51°, а из него омылением свободную II, т. пл. 85° (из сп.). Взаимодействием хлорангидрида II (как I) с Т получают эфиры Т с II: 6-моноэфир (VI), Т. пл. 206°, [α]*D* +64° (хлф.); 6,6′ — диэфир (VII), т. пл. 91°, [α]*D* +54° (*c* 0,171; хлф.), и 6,6′,2-триэфир (VIII) т. пл. ~ 72°, [α] +42° (*c* 0,214; хлф.), а также углеводород $C_{43}H_{86}$, т. пл. 54° (из эф.-CH_3OH). Действием NH_2OH в эфире IV дезацетилируют, получают 6-моноэфир I с Т (IX), т. пл. 210° (из эф.-CH_3OH), [α]*D* +52° (хлф.). Нагреванием 467 *мг* 6,6′дитозилгексаацетил-I с 756 *мг* K-соли I в $HCON(CH_3)_2$ + 1 капля воды (125°, 90 час.) получают 6,6′-диэфир I с гексаацетил-Т (X), $C_{112}H_{206}O_{21}$, т. пл. 54—55°, [α]*D* +67° (*c* 0,377; хлф.). При действии на X р-ра CH_3ONa (0°) одновременно с дезацетилированием происходит метанолиз; образуются с низкими выходами: IX и 6,6′-диэфир I с Т (XI), т. пл. 140°, [α]*D* +40°. При действии NH_2OH на X выходы IX и XI выше. Приведены кривые ИК-спектров IV, V, IX и X, и данные УФ-спектров VI, VII, VIII и метилового эфира II. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 51431. Е. Алексеева

71807. Синтез рацемического метилового эфира C_{27}-фтионовой кислоты. Часть II. Асселино, Асселино, Стольберг-Стенхаген, Стенхаген (Synthesis of racemic methyl C^{27}-phthienoate. Part II. Asselineau, Cecile, Asselineau Jean, Ställberg-Stenhagen Stina, Stenhagen Einar), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 6, 1035—1037 (англ.)

Рацемический метиловый эфир *эритро*-2,4,6-триметилтетракозен-2-овой к-ты (I) синтезирован исходя из монометилового эфира *мезо*-3,5-диметилпимелиновой к-ты (II). Хлорангидрид к-ты II действием CH_3MgJ переводился в метиловый эфир 3,5,7-триметил-7-оксиоктановой-1 к-ты, кипячением которого с $(CH_3CO)_2O$ получен метиловый эфир 3,5,7-триметил-7-ацетоксиоктановой-1 к-ты (III), т. кип. 92—94°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4358, d_4^{25} 0,965. Щел. омылением III переведен в 3,5,7-триметил-7-ацетоксиоктановую-1 к-ту (IV). Взаимодействием IV со стеариновой к-той (V) по р-ции Кольбе и последующей перегонкой продукта р-ции в присутствии V получен 2,4,6-триметилтетракозен-1 (VI), т. пл. 10,2—10,6°, $n^{20}D$ 1,4549, d_4^{20} 0,811. Образование VI может быть объяснено термич. разложением 2,4,6-триметилтетракозанил-2-стеарата, возникающего за счет переэтерификации 2,4,6-триметил-2-ацетокситетракозана (VII). VI приготовлен из II другим методом. II по Хунсдикеру переведен в метиловый эфир 6-бром-3,5-диметилгексановой-1 к-ты, гидролиз которого привел к 6-бром-3,5-диметилгексановой-1 к-те (VIII), $n^{21}D$ 1,4750, d_4^{21} 1,298. При взаимодействии VIII с V по р-ции Кольбе получен 1-бром-2,4-диметилдокозан (IX), $n^{20}D$ 1,4635, d_4^{20} 0,950. Р-цией взаимодействия IX с Mg и ацетоном получен 2,4,6-триметилтетракозанол-2 (X), т. пл. 23,1—24,1° и 27,5—29° (диморфизм), $n^{24}D$ 1,4554, d_4^{24} 0,842; кипячением X с $(CH_3CO)_2O$ приготовлен VII, т. пл. 8,6—9,2°, $n^{23}D$ 1,4498, d_4^{23} 0,853. Аналогично перегонка VII в присутствии V привела к VI, $n^{23}D$ 1,4533, d_4^{23} 0,808. Действием бромсукцинимида VI переводился в 3-бром-2,4,6-триметилтетракозен-1, который в присутствии $(CH_3CO)_2O$ подвергался аллильной перегруппировке в 2,4,6-триметил-1-ацетокситетракозен-2 (XI). XI был восстановлен $LiAlH_4$ в 2,4,6-триметилтетракозен-2-ол-1 с последующим окислением его CrO_3 в среде C_5H_5N во фтионовый альдегид (XII), $\lambda_{макс}$ (в гексане) 225 *мμ* (ε 7280). Окислением XII Ag_2O в к-ту и хроматографированием ее эфира (т. е. I) выделен преимущественно *транс*-изомер I, т. пл. 14,1—14,6°, $n^{25}D$ 1,4598. Кроме того, XII приготовлен окислением VI SeO_2, т. пл. 29,5—35°; XII окислен Ag_2O в к-ту и последняя переведена в I, т. пл. 16,8—17,6°, $n^{25}D$ 1,4597. Часть I см. РЖХим, 1957, 48152. Г. Воробьева

71808. Строение некоторых высших оксикислот, выделенных из омыляемой фракции шерстяного воска. Хорн, Преториус (The constitution of some higher molecular weight hydroxy-acids isolated from the saponifiable fraction of wool wax. Horn D. H. S., Pretorius Y. Y.), Chemistry and Industry, 1956, Apr., R27—R28 (англ.)

Установлено присутствие в шерстяном воске эфиров ω-окси-*н*-триконтановой (I) и ω-окси-*н*-дотриконтановой (II) к-т. Лактон I, т. кип. 246—247°/0,5 *мм*, т. пл. 43,8—44,2° (из сп.), был превращен в I (т. пл. 107°) и затем в ω-йодид и *н*-триконтановую к-ту (выход 80%). Из лактона I путем переэтерификации получен этиловый эфир I (существует в двух формах с т. пл. 89—90° и 104—105°), который путем окисления и этерификации был переведен в диэтиловый эфир триконтандиовой к-ты. Лактон II, т. кип. 261—262°/0,5 *мм*, т. пл. 49,0—49,2° (из сп.). Б. Токарев

71809. Исследование соединений, родственных β, γ-гексенолу, «листовому алкоголю». Обата, Хорицу (Studies on compounds related to β-γ-Hexenol, «Leaf alcohol». Obata Yataro, Horitsu Hiroyuki), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, **20**, Suppl., 267—272 (англ.)

Подтверждены данные Харпера и Смита (РЖХим, 1957, 4216) о том, что при взаимодействии Mg-комплекса из пентенилбромида с CH_2O образуется не β,γ-гексенол, а 2-этилбутен-3-ол-1 (I). Приведена кривая ИК-спектра I. А. Лютенберг

71810. Структура маррубиина. Берн, Муди, Ригби (The structure of marrubiin. Burn D., Moody D. P., Rigby W.), Chemistry and Industry, 1956, № 35, 928—929 (англ.)

Авторы считают неверной структуру, предложенную ранее для к-ты С, т. пл. 210—210,5° (разл.), полученной из маррубиина (РЖХим, 1956, 78259) и придают этой к-те структуру (I) на основании следующих данных: 1) образование при действии OsO_4 на еноллактон

XUM

(II) (даны $\lambda_{макс}$ для ИК-спектра оксикетокислоты с т. пл. 215° (разл.), неидентичной с к-той С; 2) устойчивость к-ты С к т-ре: выше т-ры плавления она не декарбоксилируется, а лишь лактонизуется; 3) ИК- и УФ-спектры к-ты С и дилактона А (см. ссылку выше); 4) образование оксилактона, т. пл. 156,5—158°, обладающего нормальной, характерной для γ-лактона, частотой в ИК-спектре, при каталитич. восстановлении к-ты С. При нагревании дилактона А с щелочами вопреки Гиджи (см. Chigi, Gazz. chim. ital., 1951, 81, 336) образуется не одно в-во В, т. пл. 161—162°, но и в-во *D*, т. пл. 181—182° ($\lambda_{макс}$ 2820А, ε 47). При дальнейшей обработке щелочами в-во D превращается в в-во В. Это указывает на наличие равновесия между в-вами В и D, причем нестойкому изомеру (D) придана структура (III R = β-OH) или (IV R = α-OH), а устойчивому изомеру (В) — структура (V, R = α-OH), или менее вероятно (VI R = β-OH), что соответствует данным Кокера (см. ссылку выше). Авторы считают неверными представления Кокера (РЖХим, 1955, 40286; 1956, 19395) о стереохимии маррубиина, учитывая его близость к подокарповой к-те. Л. Яновская

71811. Получение и свойства меллитовой кислоты. **Шеньо** (Sur la préparation et les propriétés de l'acide mellique. Chaigneau M.), Ann. chimie, 1956, 1, mai-juin, 381—398 (франц.)

Обзорная статья. При получении меллитовой к-ты (I) окислением гексаметилбензола выход с $KMnO_4$ (кипячение, 140 час.) 12%, с дымящей HNO_3 (160°) 33%. Окисление гексаоксиметилбензола 28%-ной HNO_3 протекает за несколько минут, выход I колич. При нагревании >130° I дает смесь три- и диангидрида; последний при 207° образует диангидрид пиромеллитовой к-ты, т-ра плавления комплексов с S-бензилтиомочевиной: I, 151°: пиромеллитовой к-ты, 244°; тримезиновой к-ты, 211—212°. NH_4-соль I после нагревания (150°, 6 час.) дает в водн. р-ре синее окрашивание на Zn-пластинке (см. РЖХим, 1956, 19220). Библ. 109 назв. Е. Алексеева

71812. Химия растений рода *Damnacanthus*. I. II. Антрахиноновое красящее вещество из *Damnacanthus major*, *D. major* var. *parvijolius* и *D. indicus* var. *microphyllus*. (1, 2) III. Строение дамнаканталя. **Номура** (アリドオシ属の成分について. 第1,2報. ジトズネノキ, コバノジユズネノキ, ヒメアリドオシのアンラユヒノン色素.その1,2.第3報.ダムナカンタールの構造. 野々村進), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, T. Pharmac. Soc. Javan, 1955, 75, № 2, 219—221, 222—224, 225—227 (японск.; рез. англ.)

I. Из C_6H_6 или эфирного экстракта корней, перечисленных выше растений, выделены антрахиноновые пигменты и названы: дамнаканталь $C_{10}H_{10}O_5$ (I), т. пл. 208°, изунал (II), т. пл. 248°, дамнакантол (III), т. пл. 288°, дамнидин (IV), т. пл. 180°, и нейтр. в-во, т. пл. 160°. I идентичен с в-вом «В», выделенным Перкиным и Хуммелом (J. Chem. Soc., 1894, 65, 854) из *Morinda umbellata*. I имеет α-OCH_3-группу и омыляется H_2SO_4 или щелочью, образуя нордамнакантал (V), т. пл. 218°, который является продуктом декарбоксилирования с т. пл. 218°, полученным ранее (см. ссылку выше). При нагревании I со щелочью образуется пурпуроксантин (VI), т. пл. 260—262°.

II. I содержит свободную OH-группу в β-положении, которая ацетилируется и метилируется CH_2N_2. CHO-группа находится в орто-положении к OH-группе, так как по р-ции Перкина I образует производное кумарина, а при ацеталеподобном ацетилировании — триацетат, $C_{22}H_{18}O_9$, т. пл. 191—193°. II авторы считают оксидамнаканталом, а III — α-метиловым эфиром люцидина. IV, $C_{17}H_{17}O_5$, образует триацетат, $C_{23}H_{22}O_8$, т. пл. 158—160°. В процессе выделения получено также нейтр. в-во $C_{30}H_{52}O \cdot H_2O$, т. пл. 137—140°, ацетат, т. пл. 130—131°.

III. С целью доказательства наличия в I CHO-группы получены из моноацетата I — оксим $C_{18}H_{13}O_6N$, т. пл. 268°; гидразон $C_{16}H_{12}O_4N$, т. пл. > 270°, и анил I $C_{22}H_{15}O_4N$, т. пл. 220°. I по р-ции Шмидта образует дамнакантонитрил (VII) $C_{16}H_{19}O_4N$, т. пл. 270°, а щел. H_2O_2 окисляется в дамнакантовую к-ту $C_{16}H_{10}O_6$, т. пл. 222°, которую превращают в дибромид пурпураксантина, т. пл. 220—225°, через маньистин, т. пл. 230—231°. Омыление II пространственно затруднено. VII превращают в VI, идентифицирован хроматографией на бумаге. Превращение оксима V в нитрил и омыление также пространственно затруднены. V превращают в VI. Измерением ИК-спектров установлено, что I является 1-метокси-2-формил-3-оксиантрахиноном.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 3, 1719. K. Kitsuta

71813. Фармацевтическое изучение папоротников. X. Флаваноиды вида *Cyrtomium*. 2. Флаваноидные глюкозиды. **Кисимото** (シダ類の藥學的知見 第10報. ヤブソテツ属のフラボノイド. その2. フラボノイイド配糖體について. 岸本安生), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 3, 250—253 (японск.; рез. англ.)

Выделены флаваноидные глюкозиды из *Cyrtomium falcatum* Presl, *C. Fortunei* J. Sm. и его разновидность *clivicola* Tagawa по методу разделительной хроматографии на бумаге. Получены два новых глюкозида: циртомин и циртоптерин, которые являются моноглюкозидами циртоминетина и циртоптеринетина. Кроме того, получены астрагалин и изокверцитрин. Методом хроматографии на бумаге исследовались флаваноиды в *C. Yamamotoi* Tagawa, *C. tsukusicola* Tagawa, *C. caryotideum* Presl, *C. macrophyllum* Tagawa. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 37819. Г. Челпанова

71814. Синтез (±)-ипомеамарона ((±)-нганона). **Кубота, Мацуура** (The synthesis of (±)-ipomeamarone ((±)-ngaione). Kubota T., Matsuura T.), Chemistry and Industry, 1956, № 23, 521-522 (англ.)

Синтез (±)-ипомеамарона (±I) осуществлен по схеме (через Y обозначен фурил-3): β-$C_4H_3OCOOC_2H_5$(+Na+ +$CH_3COOC_2H_5$) → $YCOCH_2COOC_2H_5$ (II) [+$BrCH_2C(CH_3)$= =$CHCOOC_2H_5$] → $YCOCH(COOC_2H_5)CH_2C(CH_3)$=$CHCOOC_2H_5$ (III) (+разб. H_2SO_4 + CH_3COOH) → $YCOCH_2CH_2C(CH_3)$ = = CHCOOH (IV) [+ CH_2N_2 +(*изо*-$C_3H_7)_3Al$] → $YCHOHCH_2$-$CH_2C(CH_3)$ = $CHCOOC_3H_7$-*изо* (V) (+ NaOH) → (VI) [+ CH_3ONa + $(COCl)_2$] → (VII) [+ (*изо*-$C_4H_9)_2Cd$] → (VIII) [+ CH_3COOK + $(CH_3CO)_2O$] → $YCH(OCOCH_3)CH_2CH_2C$-(CH_3) = $CHCOCH_2CH(CH_3)_2$ (IX) (+ NaOH) → I. Одновременно с VIII образуется (X). Выход II 40—50%, т. кип. 113—116°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4915. Выход III 80%, т. кип. 145—148°/10^{-2} *мм*, $n^{24}D$ 1,4972. Выход IV 34%, т. пл. 103—104°; метиловый эфир (МЭ) IV, т. кип. 102—103°/10^{-2} *мм*; $n^{7}D$ 1,5160. Выход VI 78%, т. кип. 121—123°/10^{-2} *мм*, $n^{19}D$ 1,4990 (смесь *цис*- и *транс*-изомеров); МЭ VI, т. кип. 87—89°/10^{-2} *мм*, $n^{7}D$ 1,4820 Выход VIII 13%, т. кип. 99—103°/10^{-2} *мм*, $n^{11}D$ 1,4910

I (*цис*-), VIII (*транс*-) R″ = $CH_2COCH_2CH(CH_3)_2$; VI R″ = CH_2COOH, VII R″ = CH_2COCl

после регенерации VIII из семикарбазона (СК) т. кип. 92—95°/10^{-2} *мм*, $n^{12}D$ 1,4812 (в-во очень горькое); СК VIII, т. пл. 104—106°. Выход X 16%, т. пл. 103—104°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 223—224°; СК, т. пл. 239°. Неочищ. IX, т. кип. 111—115°/10^{-2} *мм*, $n^{11,5}$ D 1,4984 (в-во горьковато). Неочищ. (±)-I, т. кип. 100—104°/10^{-2} *мм*, $n^{11}D$ 1,4967; СК (±)-I, т. пл. 108—110°. Приведены данные ИК-спектров III, МЭ IV, МЭ VI и IX. (+)-I паталогич. продукт обмена сладкого картофеля, зараженного *Cesatostomella fimbriata* и нгайон или (—)-I, нормальный продукт обмена высшего растения *Myoporum* являются оптич. антиподами. РЖХим, 1956, 6975. А. Лютенберг

71815. «Тригидрат» подофилловой кислоты. Генслер, Ван Ши-и (Podophyllic acid «trihydrate». Gensler Walter J., Wang Shih Yi), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 2, 261 (англ.)

Показано, что «тригидрат» подофилловой к-ты, получающийся при кристаллизации ее из 2-фазной смеси H_2O-$CHCl_3$, в действительности является комбинацией к-ты с нестехиометрич. кол-вами $CHCl_3$. Б. Токарев

71816. Стереохимия α-липоевой кислоты. Мислов, Милак (The stereochemistry of α-lipoic acid. Mislow Kurt, Meluch William C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5920—5923 (англ.)

В статье дано подробное изложение данных, приведенных ранее. См. РЖХим, 1957, 37825. А. Лютенберг

71817. Строение барбалоина. Оуэн (The structure of barbaloin. Owen L. N.), Chemistry and Industry, 1956, Apr., R37—R38 (англ.)

На основании хим. свойств барбалоина (I) автор делает вывод, что строение I соответствует ф-ле, предложенной ранее (Mühlemann H., Pharmac. Acta Helv., 1952, 27, 17). I имеет $\lambda_{макс}$268; 296; 363 *mμ* (в сп.; lg ε = 3,77, 3,88; 3,92). При окислении I расходуется 2 моля $NaJO_4$, причем образуется HCOOH, но не CH_2O. Действием CH_2N_2 получен диметиловый эфир, т. пл. 220° (разл.); гидрированием I (Pd/C в CH_3COOH) — дезоксибарбалоин (II), т. пл. 230—232°; диметиловый эфир, т. пл. 270°. При окислении Na_2O_2 II переходит в 3-метилхризазин. Б. Токарев

71818. Активные составные части *Digenea simplex* и родственных соединений. I. Строение каиновой кислоты. Уэно, Нава, Уэянаги, Моримото, Накамори, Мацуока (海人草有効成分ならびに關連化合物の研究.第 1報. Kainis Acidの構造研究.その1. 上農義雄, 那波速男, 上柳次三郎, 森本浩, 中守律夫, 松岡敏郎), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 7, 807—811 (японск.; рез. англ.)

0,5 *г* каиновой к-ты (I), $C_{10}H_{15}O_4N$, т. пл. 251° (разл.), $[\alpha]^{29}D$ —14,8°, восстанавливают каталитически в 35 *мл* воды с Pd/C в дигидрокаиновую к-ту (II), выход 0,45 *г*, т. пл. 272° (разл.), $[\alpha]^{19}D$ —34 ± 0,5°. 0,1 *г* I в 1 *мл* воды обрабатывают 0,2 *г* $(CH_3COO)_2Zn$ в 1 *мл* воды и нагревают 2 часа (100°). Получают Zn-соль I, $C_{10}H_{13}O_4NZn \cdot H_2O$, выход 0,1 *г*, т. пл. >300°. 5 *г* I в 30 *мл* CH_3OH при 0° насыщают HCl-газом, через 1 час отгоняют в вакууме CH_3OH, остаток в 10 *мл* воды насыщают K_2CO_3 (0°), экстрагируют 400 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ в 10 порций. $CH_3COOC_2H_5$ удаляют. Получают диметиловый эфир каиновой к-ты (III), $C_{12}H_{19}O_4N$, выход 4 *г*, т. кип. 145°/4 *мм*, $[\alpha]^{10}D$ +23 ± 0,5°. 4 *г* III и 20 *мл* CH_3J оставляют на ~12 час., затем фильтруют, промывают $CH_3COOC_2H_5$ и получают йодметилат диметилового эфира N-метилкаиновой к-ты (IIIa), $C_{14}H_{24}O_4N$, выход 4 *г*, т. пл. 188—194° (разл.), $[\alpha]^{17}D$ +3,3 ± 0,5°. Смесь 1,5 *мл* CH_3OH и 0,4 *г* $SOCl_2$ при 0° добавляют порциями к 1,1 *г* I, оставляют на 65 час. при 0°, затем CH_3OH удаляют в вакууме. Остаток в 100 *мл* воды пропускают через 10 *г* амберлита для удаления HCl и получают монометиловый эфир I (IV), т. пл. 232—233 (из воды; разл.), $[\alpha]^{20}D$ —20 ± 5°. 0,5 *г* I в 40 *мл* воды обрабатывают CH_2N_2 (газ) упаривают в вакууме. Остаток экстрагируют кипящим эфиром. Нерастворимый остаток кристаллизуют из CH_3OH. Получают бетаин I, $C_{13}H_{21}O_4N$, т. пл. 205—210°, $[\alpha]^{19}D$ +50°. 0,3 *г* II и 5 *мл* CH_3OH при 0° насыщают HCl (газом), удаляют CH_3OH и получают хлоргидрат диметилового эфира II, т. пл. 158 (разл.; из C_6H_6). Из 4 *г* II и 20 *мл* CH_3OH (0°, сухой HCl-газ, выдержка 2 часа) остаток, после удаления CH_3OH, в воде промывают эфиром, насыщают K_2CO_3 и получают диметиловый эфир II (IVa), т. кип. 125°/3 *мм*, $[\alpha]^{18}D$ —12,3°, 1,4 *г* III в 12 *мл* CH_3OH восстанавливают с PtO_2 (180 *мл* H_2 поглощается за 4 часа) в IVa. 4 *г* II в 20 *мл* C_2H_5OH насыщают HCl-газом, выдержка 2 часа, спирт удаляют в вакууме. Остаток в насыщ. Na_2CO_3 экстрагируют эфиром и получают диэтиловый эфир дигидрокаиновой к-ты, выход 1,5 *г*, т. кип. 105°, $[\alpha]^{17}D$ —2,9 ± 0,5°. 0,8 *г* IV в 50 *мл* воды восстанавливают с Pd/C (поглощается 80 *мл* H_2) и получают монометиловый эфир II, $C_{11}H_{19}O_4N$, т. пл. 250—252° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —24,9 ± ± 2,5°.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 6, 4115. K. Kitsuta

71819. Изучение действующих составных частей *Digenea simplex* Ag. VIII. Строение каиновой кислоты. 1, 2. Мураками, Такэмото, Тэй, Дайго (海人草有効成分の研究. 第8報,第9報. カイニン酸の構造について. その1, その 2. 村上信三, 竹本常松, 鄭然昌, 醍醐皓二), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 7, 866—869, 869—873 (японск.; рез. англ.)

VIII. Каиновая к-та (I) при гидрировании с Pd/C образует дигидро-I, $C_{10}H_{17}O_4N$, а при сплавлении с KOH — HCOOH, CH_3COOH, $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ и в-во $C_{10}H_{16}O_6$. При окислении O_3 I дает метилкетон $C_9H_{13}O_5N$ и HCHO. При пиролизе I превращается в 3-изопропилпиррол, который с $Pb(COOCH_3)_4$ дает $C_{11}H_{15}O_4N$, а CrO_3 окисляется в амид изопропилмалеиновой к-ты, $C_7H_9O_2N$, т. пл. 81 ~ 83°. Все эти р-ции хорошо объясняются, если принять, что I имеет строение 2 (или 5-)-карбокси-3-изопропенил- *x* -карбоксиметилпирролидина. Приведены кривые ИК-спектров I и дигидро-I.

IX. Изучение различных свойств I, ее производных и их ИК-спектров привело к окончательному заключению, что наиболее правильной ф-лой строения I является ф-ла, предложенная научно-исследовательской лабораторией Такада — 2-карбокси-3-карбоксиметил-4-изопропенилпирролидин. Эта ф-ла хорошо согласуется с различными р-циями I; I с водн. Br_2 образует лактон 2-карбокси- 3-(α-окси-β-бромизопропил)-пирролидилуксусной-2 к-ты (II). II с Zn + CH_3COOH превращают в I. I с $(CH_3CO)_2O$ дает ангидрид N-ацетилкаиновой к-ты (III). III с водой переводят в N-ацетилкаиновую к-ту (IV), которую действием $(CH_3CO)_2O$ вновь переводят в III. IV гидрируют с Pd/C в N-ацетил-2-карбокси-3-карбоксиметил-4-изопропилпирролидин (V). V с $(CH_3CO)_2O$ образует ангидрид V (VI), который водой переводят в V. I гидрируют с Pd/C в 2-карбокси-3-карбоксиметил-4-изопропилпирролидин (VII), который с $(CH_3CO)_2O$ образует VI, а с CH_3OH + HCl (к-та) дает диметиловый эфир VII (VIII). VIII с C_6H_5COCl дает N-бензоил-VIII. VIII переводят CH_3J в йодметилат VIII, затем обрабатывают Ag_2O и перегоняют. Получают N-метил-VIII. Приведены кривые ИК-спектров II, III и дебром-II. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1956, 15599. Г. Челпанова

71820. Строение пульхеримина. Кук, Слейтер (The structure of pulcherrimin. Cook A. H., Slater C. A.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4133—4135 (англ.)

XUM

В уточнение прежних данных (РЖХимБх, 1955, 12738; 1957, 3731) пульхериминовая к-та (I) имеет состав $C_{12}H_{20}O_4N_2$; ее диметиловый эфир (II), т. пл. 81° (из петр. эф.). Действием P и J в CH_3OH (кипячение, 3 часа) I превращена в дидезоксипульхериминовую к-ту (III) $C_{12}H_{20}O_2N_2$, выход 55%, т. разл. 315° (из CH_3OH). Гидрированием III в CH_3OH с PtO_2 получен 2,5-диизобутил-3,6-диоксопиперазин (ангидрид лейцина). По-видимому, I является 1-окисью 2,5-диизобутил-3,4-дигидро-4,6-диокси-3-оксопиразина, а пигмент пульхеримин — ее Fe-комплексом $Fe_2(C_{12}H_{18}O_4N_2)_3$. Приведены данные УФ-и ИК-спектров II и III и ИК-спектра аспергилловой к-ты. В. Некрасов

71821. Ядро полистиктина. Кавилл, Титаз (The nucleus of polystictin. Cavill G. W. K., Tetaz J. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 37, 986 (англ.)

Полистиктин (I) $C_{14}H_{10}O_5N_2$ — красный пигмент, выделенный из древесной плесени *Coriolus sanguineus* идентичен циннабарину, выделенному из *Trametes cinnabarina*. Сходство УФ-спектра поглощения I ($\lambda_{макс}$ 234, 430, 450 $m\mu$; lg ε 4,2, 4,0, 4,0 соответственно) с УФ-спектром актиномицина (II) ($\lambda_{макс}$ 232—236; 443—445 $m\mu$; lg ε 4,50; 4,33 соответственно), для которого доказана феноксазоновая хромофорная система, а также сходство в поведении I и II при обработке разб. NaOH и выделение из I (после сплавления с Zn-пылью) в-ва, дающего характерные цветные р-ции феноксазона (III), и УФ-спектр ($\lambda_{макс}$ 247, 350, 445—450 $m\mu$; $\lambda_{мин}$ 230, 290, 395 $m\mu$), близкий УФ-спектру III ($\lambda_{макс}$ 246, 348, 448 $m\mu$; $\lambda_{мин}$ 229, 280, 394 $m\mu$), позволяют предположить, что в I имеется феноксазоновое ядро (см. РЖХим, 1954, 16376). Ю. Швачкин

71822. Уропорфирин из турацина. Упрощенный метод выделения. Вит (Uroporphyrin from turacin a simplified method. With Torben K.), Nature, 1957, 179, № 4564, 824 (англ.)

Показано, что турацин, медный комплекс уропорфирина из летного оперения *Musophagidae*, содержит уропорфирин-III, а не уропорфирин-I (Fischer H., Hilger J., Z. physiol. Chem., 1924, 138, 49). Красные части перьев (содержащие до 5% порфирина) смачивают конц. H_2SO_4 и добавляют абс. CH_3OH, чтобы получить 5%-ный р-р H_2SO_4 в CH_3OH. Смесь нейтрализуют насыщ. р-ром CH_3COONa и экстрагируют $CHCl_3$. После хроматографич. разделения и очистки выделяют уропорфириновый эфир (УЭ, т. пл. 265°. Лутидиновая хроматограмма (ЛХ) показала наличие 8-карбоксилпорфирина (I), который после декарбоксилирования дал копропорфирин (II), т. пл. 140°, размягчается при 120°. Эти данные подтвердил Римингтон, который провел декарбоксилирование 370 γ УЭ из образца, полученного от автора (3 часа с 1%-ной HCl при 180—183°), получил II, затем его простой эфир, этерифицировал, выход 51%, т. пл. 146—148° (из $CHCl_3$), затвердевает и вновь плавится при 172—174°. ЛХ этого в-ва четко показала наличие копропорфирина-III и трикарбоксилпорфирина и отсутствие копропорфирина-I. ЛХ уропорфирина показала наличие I и очень слабое пятно 7-карбоксилпорфирина. Диоксановая хроматограмма подтвердила присутствие уропорфирина-III. Л. Аксанова

71823. Выделение, строение и синтез кинетина, фактора деления клеток. Миллер, Скуг, Окумура, Зальца, Стронг (Isolation, structure and synthesis of kinetin, a substance promoting cell division. Miller Carlos O., Skoog F., Okumura F. S., Saltza M. H. von, Strong F. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1375—1380 (англ.)

При автоклавировании (1 час, 120°, pH 4,2). водн. взвесей дезоксирибонуклеиновой к-ты (ДРНК) и молок сельди образуется «кинетин» (I), $C_{10}H_9NO_5$, извлекаемый эфиром и вызывающий в конц-иях от 1 $\mu г/л$ деление клеток в культурах растительных тканей (см. РЖХим, 1956, 43327; РЖХимБх, 1956, 20815). После очистки на катионите выход I 275 $мг$ из 500 $г$ ДРНК, т. пл. 266—267° (разл., из абс. сп.), возгоняется при 220°. При действии на I 2 н. HCl в автоклаве (120°, 2 часа) образуются аденин (II) и левулиновая к-та. I является 6-фурфуриламинопурином и синтезирован из 0,025 моля 6-метилмеркаптопурина и 0,1 моля фурфуриламина (115—120°, 9 час.), выход 82,8%. Взаимодействие II с фурфурилхлоридом не дает чистого I. Приведены данные УФ- и кривая ИК-спектра I. Предложено общее название «кинины». Н. Соломоник

71824. Вещества растения *Casimiroa edulis* Llave et Lex. Часть II. Кора. Ириарте, Кинкл, Розенкрац, Зондхеймер (The constituents of *Casimiroa edulis* Llave et Lex. Part II. The bark. Iriarte J., Kincl F. A., Rosenkranz G., Sondheimer Franz), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4170—4173 (англ.)

Из коры *C. edulis* Llave et Lex выделены: запотин, казимироин (см. часть I, РЖХим, 1957, 48158), бергаптен, изопимпинеллин, 5,6-диметоксифлавон, скополетин, диктамин, γ-фагарин, скиммианин, а также: эдулеин, $C_{17}H_{15}O_2N$, т. пл. 200—201° (из этилацетата-CH_3OH); пикрат, т. пл. 191—192° (из CH_3OH); эдулитил, $C_{11}H_{11}O_3N$, т. пл. 235—236° (из этилацетата); моноацетат, т. пл. 200—201°; пикрат, т. пл. 189—191° (из CH_3OH); является оксидиметоксихинолином или изохинолином; эдулинин, $C_{16}H_{21}O_4N$, т. пл. 140—142° (из этилацетата). Приведены данные УФ- и ИК-спектры выделенных в-в. Г. Лазурьевский

71825 Д. Каталитическое гидрирование окисей ментенов. Кожин С. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1957

71826 Д. Синтез и значение некоторых стероидных эмульгаторов. Синсхеймер (The synthesis and evaluation of some steroid emulsifying agents. Sinsheimer Joseph Eugene. Doct. diss., Univ. Michigan, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 5, 714 (англ.)

Исследована природа эмульгирующей способности стероидов. Синтезированы следующие соединения: 3α-карбокси-Δ^5-холестен (I) и пятнадцать его эфиров, 3α-оксиметил-Δ^5-холестен (II) и его девять эфиров, эфир 12-оксистеариновой к-ты и холестерина (III), эфир этой к-ты и 3α-оксиметил-Δ^5-холестена (IV) и эфир 9,10-диоксистеариновой к-ты и 3α-оксиметил-Δ^5-холестена (V). Изучена способность синтезированных эфиров повышать эмульгирующую активность холестерина (VI). Оценка эмульгирующей способности VI и I—V произведена по методу Powers'a-Cataline. Установлена связь между эмульгирующим и фармакологич. действиями и разработан метод колич. их сравнения. I и II одинаково повышают эмульгирующую способность VI в вазелиновом масле. Эфиры оксистеариновых к-т влияют на эмульгирующую способность VI значительно слабее, чем аналогичные кислые эфиры стеариновой к-ты. VI является наиболее эффективным стероидным эмульгатором, за ним идут II, эпихолестерин и I. Г. Александрова

71827 Д. Аралкилкетоны и тиоморфолиды в синтезе 8-замещенных теофиллинов. Креймер (Aralkylketones and thiomorpholides in the synthesis of 8-substituted-theophylines. Kramer Stanley Phillip. Doct. diss. Univ. Maryland, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2024 (англ.)

Для изучения явления увеличения гипотенсивной активности 8-бензилтеофиллина при введении в бен-

зольное кольцо электронодонорных групп было синтезировано несколько В—В, аналогичных 8-(4-аминобензил)-теофиллину. Этот ряд соединений был приготовлен путем сплавления 1,3-диметил-5,6-диаминоурацила (I) с замещ. фенилуксусной к-той и последующей обработки полученного амида щелочью. Найдено, что р-ция может быть осуществлена и с аралкилкетонами, а также тиоморфолидами — промежуточными продуктами р-ции Уилгеродта, при их взаимодействии с I. Р-ция с применением кетонов может быть распространена на случай получения 2-имидазолинов, замещ. в положении 2-бензильной группой. В. Киселов

См. также: Углеводы и родств. соед. 24104Бх, 24157Бх, 24386Бх, 24390Бх. Стероиды 71597, 72757, 72758; 24257Бх. Алкалоиды 71577, 72004; 24138Бх, 24144Бх. Витамины 24259Бх, 24266Бх. Антибиотики 24233Бх. Аминокислоты и белки 71496; 24090—24093Бх. 24096Бх, 24098Бх, 24112Бх, 24136Бх, 24156Бх, 24157Бх, 24366Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов*

71828. **Изотактические полимеры и другие стереоизомерные полимеры. Натта** (Polymères isotactiques et autres polymères stéréoisomères. Natta G.), Chimie et industrie, 1957, 77, № 5, 1009—1031 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор. Библ. 32 назв.

71829. **Химия высокомолекулярных соединений. Природные волокна. Цудзи, Мори** (高分子化學. 天然纖維. 辻和一郎, 森昇), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 2, 16—21 (японск.)

Обзор. Библ. 108 назв. К РЖХим, 1957, 60731.

71830. **О связи между электропроводностью и миграцией энергии в белковых и других органических молекулах. Риль Н. В.,** Ж. физ. химии, 1955, 29, № 9, 1537—1548

Приведены данные об электропроводности $\varkappa$ желатины в полях E порядка $\geqslant 50\,000$ *в/см*. При т-рах $\leqslant 25°$ и содержании воды от 0 до 0,6 моля на 100 *г* сухого белка имеет место ур-ние $\varkappa = \varkappa_0 \exp(-B/kT)$, причем $B = \text{const} = 21$ *ккал/моль*. Такое же значение B имеет для льда. Очевидно, что совпадение не случайно и отражает наличие в белке структурно связанной воды; благодаря этому природа подвижности протонов в белке (которой обусловлена электропроводность), имеет общие черты с их подвижностью во льду. При $E > 50\,000$ *в/см* наблюдается рост $\varkappa$ с E (эффект Пouля). На основании этих и литературных данных (включая данные предшествующих исследований автора) предлагается возможный механизм электропроводности в белках. Молекулы белка за счет теплового движения могут переходить в состояние ионной пары. Наложение сильного поля препятствует рекомбинации этой пары и играет роль акцептора электронов или протонов. Превратившись в свободный ион или диполь, соответствующая молекула уже сама становится акцептором заряда по отношению к соседней молекуле. Таким образом, смещение заряда может передаваться от молекулы к молекуле на большие расстояния. Исходя из значений B, автор полагает, что в нативных белках, содержащих структурно связанную воду, передача заряда и энергии происходит по тому же механизму, что передача протонов во льду. При этом происходит не диссипация энергии, а ее миграция по определенному пути к определенной точке. С. Френкель

71831. **Внутреннее вращение в полимерных цепях и их физические свойства. V. Средняя анизотропия молекул линейных полимеров с симметричным потенциалом заторможенного внутреннего вращения. Готлиб Ю. Я.,** Ж. техн. физики, 1957, 27, № 4, 707—718

Вычисляется средняя оптическая анизотропия молекул линейных полимеров типа $(-CH_2-CR_2-)_n$ с симметричным потенциалом заторможенного внутреннего вращения, в предположении независимости отдельных вращений. Рассматриваются гибкие гауссовы цепочки с фиксированным валентным углом. Производится усреднение значений тензора поляризуемости цепи в мол. осях по всевозможным конфигурациям, совместимым с заданной длиной цепочки h, и последующее усреднение по h. Тензор средней поляризуемости выражается через средние значения квадратичных функций от косинусов углов между ортами систем координат, $\xi^{(k)}$, $\eta^{(k)}$, $\zeta^{(k)}$, жестко связанных с отдельными звеньями цепочки, т. е. через величины типа $(\vec{\zeta}^{(i)}, \vec{\eta}^{(k)})$ $(\vec{\zeta}^{(i)}, \vec{\xi}^{(l)})$. Составляется и решается система рекуррентных соотношений для определения указанных величин при любых i, k, l (i, k, l — номер звена). Для средней анизотропии цепи ΔA получается выражение $\Delta A = A_\parallel - A_\perp = {}^3/_2 \{{}^{11}/_{30} [\bar{\alpha}_{\zeta\zeta} - {}^1/_2 (\bar{\alpha}_{\xi\xi} + \bar{\alpha}_{\eta\eta})] [(1+\eta)/(1-\eta)] - [\bar{\alpha}_{\eta\eta} - {}^1/_2 (\bar{\alpha}_{\xi\xi} + \bar{\alpha}_{\zeta\zeta})] [{}^4/_{15} \gamma/(1-\gamma) + {}^4/_5 \eta (1-\eta^2)] + 11\sqrt{2}/10\, \alpha_{\xi\zeta} (1+\eta)/(1-\eta)\}$; здесь η и γ — средние значения $\cos\varphi$ и $\cos^2\varphi$ ($\eta = \overline{\cos\varphi}$; $\gamma = \overline{\cos^2\varphi}$), φ — угол заторможенного внутреннего вращения, $A_\parallel$ и $A_\perp$ — главные значения усредненного тензора поляризуемости цепи в мол. осях X, Y, Z, где ось Z направлена по h, а X и Y расположены в перпендикулярной к $\vec{h}$ плоскости произвольным образом, $A_\parallel = A_{zz}$; $A_\perp = A_{xx} = A_{yy}$; $\bar{\alpha}_{uv} = {}^1/_2 (\alpha_{uv}^{(1)} + \alpha_{uv}^{(2)})$, где $\alpha_{uv}^{(1)}$ и $\alpha_{uv}^{(2)}$ — тензоры поляризуемости звеньев H_2C-C и R_2C-C в соответствующих этим звеньям системах координат (u, v — ξ, η, ζ). При наличии трех поворотных изомеров 0, $\pm\Psi$ со статистич. весами 1 и g $\gamma = \eta(1 + \cos\Psi) - \cos\Psi$. Увеличение η приводит к быстрому росту ΔA. Влияние выбора поворотных изомеров на ΔA при заданном η и на зависимость $\Delta A(\eta)$ невелико. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 23237. Ю. Готлиб

71832. **Рассеяние света линейными макромолекулами, ориентированными в ламинарном потоке. II. Определение средних радиусов инерции. Петерлин** (Light scattering by linear macromolecules oriented in laminar flow. II. Determination of the main gyration radii. Peterlin Anton), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 103, 189—198 (англ.; рез. нем., франц.)

Предложена теория рассеяния света полимерными молекулами, ориентированными и деформированными в ламинарном потоке. Автор усредняет обычное выражение для углового распределения интенсивности рассеянного света по всем конфигурациям молекулы с помощью функции распределения, учитывающей

ориентацию и деформацию макромолекул в потоке (Hermans J. J., Physica, 1942, **10**, 777). Теория относится к свободно протекаемым гауссовым клубкам и поэтому, как указывает автор, не может непосредственно сравниваться с опытом. Однако экстраполяция относительной интенсивности рассеянного света к малым углам рассеяния позволяет получить значение радиуса инерции деформированной и ориентированной молекулы практически независимо от каких-либо модельных предположений. При этом измерения интенсивности рассеянного света под различными углами к направлению падающего света или к направлению потока позволяет получить сведения о размерах макромолекул в различных направлениях.

О. Птицын

71833. Определение размеров и формы макромолекул натурального каучука с помощью измерения светорассеяния. I. Разработка методики и предварительные опыты. Шульц, Альтгельт, Кантов (Bestimmung der Molekülgröße und Molekülgestalt von natürlichem Kautschuk durch Messung der Lichtstreuung. I. Ausarbeitung der Methode und orientierende Messungen. Schulz G. V., Altgelt K., Cantow H.-J.), Makromolek. Chem., 1956, **21**, № 1, 13—36 (нем.; рез. англ.)

Изучено угловое распределение интенсивности светорассеяния (в области углов 30°—150°) для р-ра нефракционированного образца НК в циклогексене при двух длинах волн и т-рах 7 и 27°. Разработана методика, позволяющая избежать влияния кислорода при растворении каучука. Определены мол. вес. образца, размеры мол. клубка, 2-й вириальный коэф. *B* системы НК — циклогексан, а также теплота и энтропия растворения. Сравнение полученных данных с результатами других авторов, изучавших р-ры полиметилметакрилата и полиизобутилена приблизительно такого же мол. веса при близком значении коэф. *B*, приводит к заключению о линейности или по крайней мере очень незначительной разветвленности НК.

И. Поддубный

71834. Влияние размеров сегмента на термодинамические свойства растворов полимеров. Каваи (The effect of the segment size upon thermodynamic properties of polymer solutions. Kawai Toru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 5, 560—567 (англ.)

Рассмотрено влияние формы и величины поперечного сечения сегмента макромолекул полимеров и молекул р-рителя на энтропию растворения и значение 2-го вириального коэф. A_2. Отмечено, что принятое определение сегмента мол. цепи как участка цепи, равного по объему молекуле р-рителя, приводит к ошибочным результатам при расчете энтропии. Проведен анализ выражений для A_2, соответствующих нескольким различным моделям полимера и р-рителя, и на их основании получены более общие выражения A_2 как для случая атермич. р-рителя, так и с учетом влияния теплоты смешения. Результаты позволяют в ряде случаев, по крайней мере полуколичественно, интерпретировать существенные расхождения в величинах энтропии растворения данного полимера в различных р-рителях, а также малые значения этих величин по сравнению с предсказываемыми существующими теориями.

И. Поддубный

71835. Фазовое равновесие частично ацетилированных поливиниловых спиртов. Сакурада, Сакагути, Ито (ポリビニルアルコール部分酢化物の水溶液の相平衡. 櫻田一郎,坂口康義,伊藤順夫), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 141, 41—48 (японск.; рез. англ.)

При фракционировании поливинилового спирта со средней степенью полимеризации 1000 отобраны 5 фракций (степень полимеризации 1620, 1430, 890, 790 и 340), при ацетилировании которых получены 3 серии образцов со степенью ацетилирования 22, 25 и 32 мол. %. Приготовлены водн. р-ры частично ацетилированного поливинилового спирта и экспериментально установлены соотношения между т-рой разделения фаз и конц-ией р-ра. Во всех случаях р-р имеет крит. т-ру, при которой не происходит разделения фаз. Экспериментально найденная крит. конц-ия несколько выше вычисленной по теории Флори, что объясняется зависимостью термодинамич. констант от конц-ии р-ра. Из соотношения между крит. т-рой и мол. весом вычислены термодинамич. константы.

Резюме авторов

71836. Фракционирование полиэтилена. Дун (Fractionation of polyethylene. Tung L. H.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 96, 495—506 (англ.; рез. франц., нем.)

Методами дробного осаждения и экстракции при т-ре 130° проведено фракционирование четырех образцов коммерческого полиэтилена и построены соответствующие интегральные и дифференциальные кривые молекулярновесового распределения. Предложен способ построения кривых молекулярновесового распределения, основанный на предположении, что интегральная кривая распределения может быть выражена ур-нием типа $I(x) = I - \exp(-ax^b)$, где x — степень полимеризации, $I(x)$ — интегральная весовая доля, a и b — эмпирич. константы. Константы a и b определяются из графич. зависимости $\lg[1/(1 - I(x))] = f(x)$. Применение ур-ния позволяет избежать ошибок, связанных с графич. дифференцированием и выбором наиболее вероятной формы интегральных кривых распределения.

И. Поддубный

71837. Характеристическая вязкость ацетата целлюлозы в смешанных растворителях. Леви, Шерер, Ли (Intrinsic viscosity of cellulose acetate in mixed solvents. Levi D. W., Scherer P. C., Lee H. T.), J. Polymer. Sci., 1956, **22**, № 100, 184—185 (англ.)

Определены характеристич. вязкости двух образцов ацетата целлюлозы в смесях ацетон-вода различного состава. Для обоих образцов увеличение содержания воды в смеси приводит к увеличению константы Хаггинса k', в то время как уменьшение характеристич. вязкости наблюдалось лишь для более высокомолекулярного образца. Последнее обстоятельство авторы связывают с заметной жесткостью макромолекул ацетата целлюлозы.

И. Поддубный

71838. К вискозиметрическому определению молекулярного веса поливинилхлорида. Чьямпа, Швиндт (Zur viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung des Polyvinylchlorids. Ciampa Giuseppe, Schwindt Hans), Makromolek. Chem., 1956, **21**, № 3, 169—178 (нем.; рез. англ.)

Спределены среднечисленный (осмотич.) $\overline{M}_n$ и средневесовой (метод светорассеяния) $\overline{M}_w$ мол. веса и характеристич. вязкости $[\eta]$ в циклогексаноне одиннадцати нефракционированных образцов поливинилхлорида. Сравнение полученных результатов с ур-ниями $[\eta] = f(M)$, предложенными рядом авторов, показало, что зависимость $[\eta]$ исследованных образцов от $\overline{M}_n$ лучше всего выражается ур-нием Дануссо (РЖХим, 1957, 41349) $[\eta] = 2{,}4 \cdot 10^{-5} (\overline{M}_n)^{0\ 77}$, • зависимость $[\eta]$ от $\overline{M}$ ур-нием $[\eta] = 1{,}1 \cdot 10^{-6}\ \overline{M}_w$, сходным с ур-нием Фуосса и Мида (Mead D. J., Fuoss R. M., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 277) для зависимости между $[\eta]$ и вискозиметрич. средним мол. весом. Наличие линейной зависимости между $[\eta]$ и $\overline{M}_w$ авторы объясняют сравнительной жесткостью молекул поливинилхлорида.

И. Поддубный

XUM

71839. Превращение фибриногена в фибрин. XX. Распространение поперечных волн и неньютоновское течение в растворах промежуточных полимеров фибриногена. Ферри, Хелдерс (The conversion of fibrinogen to fibrin. XX. Transverse wave propagation and non-Newtonian flow in solutions of intermediate fibrinogen polymers. Ferry John D., Helders Frances E.), Biochim. et biophys. acta, 1957, **23**, № 3, 569—573 (англ.)

Неньютоновское течение и распространение поперечных волн (РПВ) исследовались в р-рах промежуточных полимеров бычьего фибриногена (I), образованных трембином при pH 9,4 и ионной силе 0,5 в присутствии 0,5 *M* гексаметиленгликоля (ингибитор полимеризации). Результаты приблизительно соответствуют поведению жестких стержней или вытянутых эллипсоидов, предсказанному в работах Кирквуда, Сайто и Серфа. Даже при очень больших разбавлениях р-ры I обладают некоторой упругостью, выявляемой при изучении РПВ. Рассчитаны времена релаксации, по которым вычислены средние мол. длины I, *L*, оказавшиеся порядка 7000 А и 2000 А при расчете соответственно на основе неньютоновского течения и РПВ. Ранее методом двулучепреломления в потоке было показано, что для I имеет место распределение *L* от 4000 до 6000 А. Эти расхождения значений *L*, полученных разными методами, обусловлены полидисперсностью I и тем, что различные методы характеризуют различные средние значения одного и того же распределения *L*. Сообщение XIX см. РЖХим, 1957, 30243. С. Френкель

71840. Изучение высокополимеров радиоактивным методом. II. Самодиффузия полистирола в разбавленных растворах. Суган, Фуруити (Studies on high polymers by radioactive method. II. Self-diffusion of polystyrene in its dilute solution. Sugai Shintaro, Furuichi Jiro), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 4, 369—373 (англ.)

Исследована самодиффузия полистирола, меченного C^{14}, в разб. бензольных р-рах. Коэф. диффузии D определялся по ур-нию $\lg\{(C_l^t - C_r^t)/C_l^0\} = -KDt \times (1/V_l + 1/V_r)$, где C_l^t и C_r^t — конц-ии радиоактивного компонента в левой и правой частях диффузионной ячейки в момент t; V_l и V_r — объемы частей ячейки, C_l^0 — начальная конц-ия радиоактивного компонента; K — константа ячейки. D определен для фракций различных мол. весов M. Показано, что значения $D[\eta]/\rho$ (ρ — плотность полимера) зависят от M; это указывает на невозможность рассмотрения молекулы полистирола как свободно протекаемого клубка. Используя сферич. модель молекулы Дебая — Бьюка (Debye P., Bueche A. M., J. Chem. Phys., 1948, 16, 573), связывающую D и M соотношением $D = AM^{-\varepsilon}$; $\varepsilon = {}^1/_2 + {}^1/_4\,\sigma/\psi\, d\psi/d\sigma$ и D и вязкость р-рителя η_0 соотношением $D = kT/6\pi R_s \times \eta_0\psi(\sigma)$ (σ — экранирующий фактор, $\psi(\sigma)$ — определенная функция σ, R_s — радиус сферы), авторы вычислили из зависимости $\lg D$ от $\lg M$ значения ε и σ, а отсюда вычислили R_s и из него — среднеквадратичное расстояние между концами молекулы $\langle r^2\rangle_{ср}^{1/2}$. Для учета влияния на размеры молекулы исключенного объема и взаимодействия с р-рителями использовано полученное на основе теории Дебая — Бьюка ур-ние $(D\eta_0)^3 = C'\varphi(\sigma)/\{\psi(\sigma)\}^3 (kT)^3/M[\eta]^3$ ($\varphi(\sigma)$ — функция σ). Из значений D, η_0 и $[\eta]$ в функции от M вычислена величина $\varphi(\sigma)/\{\varphi(\sigma)\}^3$ и отсюда радиус сферы R_s и $\langle r^2\rangle_{ср}^{1/2}$. Значения R_s и $\langle r^2\rangle_{ср}^{1/2}$, найденные двумя методами, составляют для мол. весов $1{,}1\cdot10^5$ и $2{,}5\cdot10^5$ соответственно 364 и 627, 358 и 571 А. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 50987. Ю. Липатов

71841. О гидродинамических свойствах растворов цепных макромолекул. II. Седиментация полистирола в различных растворителях. От, Дерё (Sur les propriétés hydrodynamiques des solutions de grandes molecules en chaine. II. Sédimentation du polystyrène dans différents solvants. Oth J., Desreux V.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 5-6, 303—324 (франц.; рез. англ.)

Исследовалась седиментация в ультрацентрифуге фракций полистирола, для которых ранее были определены средневесовой мол. вес M_w и характеристич. вязкость $[\eta]$ (см. часть I, РЖХим, 1955, 51674). Основные результаты представлены в виде зависимости характеристич. константы седиментации $[s_0]$ от M_w. Согласно определению, $[s_0] = \eta_0 s_0/(1 - \bar{v}\rho_0)$, где s_0 — обычная константа седиментации, η_0 и ρ_0 — вязкость и плотность р-рителя, $\bar{v}$ — парц. уд. объем, равный в среднем независимо от р-рителя 0,904 (ранее принималось $\bar{v} = 0{,}91$). В качестве р-рителей применялись метилэтилкетон (I), хлороформ и смесь I с *н*-бутанолом; объемная доля последнего $\gamma = 0.26$. Эта смесь является «θ-р-рителем», т. е. в ней 2-й вириальный коэф. A_2 и параметр набухания Флори α равны нулю. Получены следующие значения $\lg K$ и a для функций $\lg[s_0] = \lg K + (1 - a)\lg M_w$ ($[s_0]$ в единицах CGS). В I, CHCl и θ-смеси $\lg K$ соответственно равны 17,845, 17,922 и 17,655; $a = 0{,}545$, 0,585 и 0,50. Эти результаты вместе с данными части I анализируются на основе гидродинамич. теорий Дебая — Бьюка, Кирквуда — Райземана, Петерлина и Флори — Мандельќерна. Лучше всего эксперим. данные согласуются с последней теорией, основанной на замене реального молекулярного клубка эквивалентной гидродинамич. сферой, непроницаемой для р-рителя и подверженной объемным эффектам ($\alpha > 1$). Предельные выражения теорий Кирквуда — Райземана и Петерлина позволяют предсказать соотношение $R_e = 0{,}271\langle\bar{R}^2\rangle^{1/2}$ между радиусом R_e эквивалентной сферы и среднеквадратичным расстоянием между концами цепочки $\langle\bar{R}^2\rangle^{1/2}$. Численный коэф. в этой ф-ле равен 0,30 по $[\eta]$ и 0,25—0,31 по $[s_0]$, что является хорошим подтверждением теории. Комбинация эксперим. значений $[\eta]$, s_0 и M_w дает для универсального параметра Флори — Мандельќерна $\Phi^{1/3}\Psi^{-1} = (3{,}84 \pm 0{,}4)\cdot10^{-18}$ вместо теоретического $3{,}51\cdot10^{-18}$. Совпадение (в одинаковых р-рителях) значений $\langle\bar{R}^2\rangle^{1/2}$ и α, получающихся из данных для $[\eta]$ и $[s_0]$, позволяет заключить, что, зная α или $A_2 = f(\alpha)$, M и $K_F = \Psi(\langle\bar{R}_0^2\rangle^{1/2} M)^{1/2}$ [(индекс «0» соответствует θ-р-рителю), можно количественно предсказать величину коэф. поступательного трения F макромолекул в любом р-рителе, подобно тому, как в части I это было сделано для $[\eta]$ ($F = K_F M^{1/2}\alpha$). С. Френкель

71842. Комплексное соединение $Cu(OH)_2$-щелочь-биурет в качестве растворителя целлюлозы. Яйме, Ланг (Über zelluloselösende $Cu(OH)_2$ — Alkali — Biuret — Komplexlösungen. Jayme Georg, Lang Friedrich), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 1, 5—14 (нем.)

Исследована растворимость целлюлозы (беленый хлопковый пух) в комплексных соединениях (КС) $Cu(OH)_2$-щелочь-биурет. В р-ре КС, содержащего KOH, легко растворяется 5% целлюлозы (I), при более длительном перемешивании переходит в р-р 7—8% I, при этом образуются темно-фиолетовые, прозрачные, высоковязкие р-ры. Область, в которой происходит раство-

рение I, зависит от конц-ии Cu (0,125—0,5 *моль/л* для KOH, 0,045—0,3 *моль/л* для NaOH и 0,090—0,53 *моль/л* для LiOH) и от конц-ии щелочи (1—6 н. для KOH, 1—4 н. для NaOH, 1—4,8 н. для LiOH). Кроме того, большое значение имеет отношение Cu : биурет, а также общая конц-ия солей в р-ре (90—400 *г/л* для KOH; 55—190 *г/л* для NaOH; 75—255 *г/л* для LiOH). Комплексные р-ры Cu-K-биурет, содержащие I, подвержены деструкции под влиянием O_2 воздуха. При добавлении большого кол-ва воды к таким р-рам I не выпадает. Волокна или пленки могут быть получены при формовании в р-ре разб. к-ты. При длительном стоянии растворяющая способность их практически не изменяется несмотря на некоторое разложение КС с выделением NH_3. Указанные КС являются более сильными р-рителями I, чем КС Fe-винная к-та — NaOH или Fe-винная к-та — KOH, они обладают рядом преимуществ по сравнению с медно-аммиачными р-рами I. С. Зеликман

71843. Исследования волокон рентгеновским методом, проводимые Celanese Corporation. Пейлен (X-ray helps Selanese Corporation on fibre research. Palen Vern W.), Fibres, 1957, 18, № 5, 154—156 (англ.)

Изложение проводимых Celanese Corp. рентгеновских исследований структуры различных целлюлозных волокон с целью разрешения проблем, связанных с производством волокон. Ю. Липатов

71844. Рентгеновские измерения волокон крапивы. Чакрабурти (X-ray measurements on nettle fibres. Chackraburtty D. M.), Nature, 1957, 179, № 4563, 776—777 (англ.)

Для выяснения межмицеллярных расстояний в волокнах крапивы *Boehmeria girardinia heterophylla* (I) и *Boehmeria frustescens* (II) были использованы р-ры $AgNO_3$ и $AuCl_3$. Полученные рентгенограммы фотометрировались и по ширине пика при интенсивности, равной половине максим. значения, определялись размеры частиц по ф-ле Шеррера. Размер частиц, вычисленный по линиям золота, составил 91 А для I и II, по линиям серебра — 90 А для I и 89 А для II. О. Ив.

71845. Наблюдение пористости в волокнах и поперечных сечениях их. Бостуик (Observing porosity in fibers and fiber cross-sections. Bostwick Charles O.), J. Polymer Sci., 1957, 24, № 105, 150—152 (англ.)

Приведены фотографии различных волокон и их поперечных сечений, полученные с применением микроскопа с конденсором темного поля. Во всех исследованных случаях (найлон, орлон, терилен, полипропилен, вискоза и др.) обнаружена заметная пористость. Наличие пустот связывается с присутствием пузырьков газов, не удаляемых при прядении из расплава или формовании волокна по сухому и мокрому способу. Ю. Липатов

71846. О древовидных трещинах, развивающихся в плексигласе под действием электронного излучения. Цетлин Б. Л., Зайцева Н. Г., Каргин В. А., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 2, 380—382

При облучении полиметилметакрилатных стекол быстрыми электронами (700 *кв*) внутри образца появляются древовидные трещины, скорость распространения которых пропорциональна мощности дозы и тем выше, чем ниже т-ра облучения. Эти трещины берут свое начало от механич. дефектов — искусственно нанесенных или связанных с технологией обработки — и развиваются только на облучаемых участках образца; на поверхность образца трещины не выходят. Наличие внутренних напряжений в стекле не влияет на процессы растрескивания. А. Праведников

71847. Дилатометрические измерения на гелях трибутирата и нитрата целлюлозы. Вранкен, Ферри (Dilatometric measurements on gels of cellulose tributyrate and cellulose nitrate. Vrancken M. N., Ferry John D.), J. Polymer Sci., 1957, 24, № 105, 27—31 (англ.; рез. нем., франц.)

Для гелей трибутирата целлюлозы в диметилфталате и гелей нитроцеллюлозы в диэтилфталате (весовые доли w_2 0,2—0,4) определены т-ры стеклования T_g и коэф. термич. расширения α при т-рах выше и ниже T_g. Ниже T_g α возрастает с т-рой, выше T_g — уменьшается. Для трибутирата целлюлозы ($w_2 = 0,43$) найден 2-й переход. Комбинируя данные по т-рам с коэффициентами ур-ния Виллиамса — Ланделла — Ферри (РЖХим, 1956, 32678), авторы вычислили значения f_g — свободного объема при T_g, и коэф. термич. расширения свободного объема α_f. Найдено $f_g = 0,020$ и $\alpha_f = 4,8 \cdot 10^{-4}$ град$^{-1}$, что приблизительно равно макроскопич. изменению α в области T_g. Ю. Липатов

71848. Ядерный магнитный резонанс в некоторых кристаллических полимерах. Нисиока (Nuclear magnetic resonance in some crystalline polymers. Nishioka Atsuo), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 3, 283—285 (англ.)

Ядерное магнитное резонансное поглощение полиэтилена (I), политетрафтор- (II) и политрифторхлорэтилена (III) и поливинилхлорида (IV) исследовалось в интервале от т-ры жидкого воздуха до соответствующих точек плавления. При комнатных т-рах дифференциальные кривые для I и II характеризуются наличием острого пика и длинного «хвоста», а для III и IV — размазанной колоколообразной формой. Зависимость ширины ΔH_p полос поглощения I и II от т-ры аналогична и позволяет установить, что т-ра замерзания T , при которой прекращается тепловое движение сегментов, лежит в обоих случаях вблизи $-100°$. Далее ΔH_p постепенно убывает, а при переходе к комнатным т-рам резко спадает до очень малой величины. В случае III ΔH_p монотонно уменьшается от $T_f = -30°$ до 200°. Вторые моменты кривых поглощения, рассчитанные при определенных допущениях об упаковке цепей в кристаллич. I, II и III, совпадают с экспериментально определенными значениями. С. Френкель

71849. Протонный магнитный резонанс в цепных полимерах. Одадзима, Сома (Proton magnetic resonance in chain polymers. Odajima Akira, Sohma Junkichi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 3, 272—282 (англ.)

Протонное магнитное резонансное поглощение поливинилхлорида (I), полистирола (II), поливинилацетата (III), полиметилметакрилата (IV) и полиметилакрилата исследовалось в интервале т-р 0°—160°. Экспериментально измеренные 2-е моменты кривых поглощения сравнивались с рассчитанными на основе моделей плоской зигзагообразной и статистически свернутой полимерной цепи. Ширина линий поглощения ΔH_p в случае IV и II, характеризующихся крупными боковыми «довесками», убывает с ростом т-ры двумя ступенями. Первая ступень расположена вблизи т-ры стеклования T_g и обусловлена развитием теплового движения (вращения) боковых групп. На второй ступени, расположенной выше T_g, происходит очень быстрое уменьшение ΔH_p, обусловленное развитием сегментального движения основной цепи. Напротив, для I и III кривая ΔH_p — т-ра характеризуется лишь одной ступенью, расположенной выше T_g и обусловленной «размораживанием» главной цепи.

ХИМ

Наличие двух точек перехода у IV и I может быть выявлено и другими методами (напр., при измерениях диэлектрич. потерь). Литературные данные сравниваются с результатами авторов. При этом подчеркивается, что положение точек перехода, определенное методом ядерного магнитного резонанса и другими методами, может не совпадать и что другими методами могут быть выявлены вторые точки перехода, не регистрируемые магнитным методом.

С. Френкель

71850. **О внутренних напряжениях в полиэтиленовой изоляции морских кабелей. Влияние различий температур охлаждения после формования. Сообщение III. Корч** (Über innere Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln. Zur Auswirkung unterschiedlicher Aderkühltemperatur. III. Mitteilung. Kortsch W.), Kolloid-Z., 1955, **141**, № 3, 160—165 (нем.)

Оптическим методом исследованы внутренние напряжения в полиэтиленовой изоляции в виде труб в зависимости от т-ры охлаждения после формования и скорости вытяжки. Установлено, что внутренние напряжения в поперечном сечении существенно зависят от т-ры охлаждения. В продольном сечении также возникают напряжения в 2 взаимно перпендикулярных направлениях в зависимости от скорости вытяжки и условий охлаждения. Исследование так называемой «коррозии напряжений» (РЖХим, 1956, 19447) показало, что последняя гораздо значительнее, если т-ра охлаждения +90° по сравнению с т-рой −40°, что указывает на большие напряжения, возникающие при охлаждении при высокой т-ре. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 58270.

Ю. Липатов

71851. **К вопросу об определении содержания кристаллической фазы в полиэтилене. Сообщение IV. Корч** (Beitrag zur Erfassung des kristallinen Anteils in Polyäthylen. IV. Mitteilung. Kortsch W.), Kolloid-Z., 1955, **143**, № 3, 176—177 (нем.)

Рентгенографически исследована кристалличность трех образцов полиэтилена (применяющегося для изоляции) и охлажденных при +90 (I), +10 (II) и −40° (III). Относительные интенсивности рассеяния при угле рассеяния 10,8° (разности почернений линии и фона), принимая интенсивность I за 1, составили для II 0,77 и для III 0,52. Отсюда следует, что I является более кристалличным, чем II и III.

Ю. Липатов

71852. **Изучение холодной вытяжки высокополимеров. Квазистатическая вытяжка поликапроамида. I. Температурные зависимости, температуры размягчения и точки перехода второго рода. II. Влияние влажности, неоднородности тонкой структуры полимера, исследованной по поглощению влаги, поведение при деформации и понижение температуры перехода второго рода под влиянием адсорбируемой воды. Юмото** (Studies on the cold-drawing of polymers. The quasi-static drawing of polycapramide. I. The temperature dependencies, the softening temperature and the second-order transition point. II. The effects of humidity, the heterogeneity of polymer's fine structure investigated through the moisture adsorption and the behavior of deformation and lowering of the second-order transition temperature by adsorbed water. Yumoto H.), 東洋レーヨン株式會社集報, Тоё рэён кабусики кайся сюхо, 1957, **11**, № 3, 133—150 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 65147, 68544

71853. **Температурная зависимость вибрационных свойств поликапроамида. I. О влиянии лактама, адсорбированной влаги и молекулярной ориентации после холодной вытяжки. II. Влияние среднего молекулярного веса, статического напряжения, прокаливания. Фудзино, Каваи, Накано** (ポリカプロアマイドの振動特性とその温度依存性. 第1報. 含有ラクタム, 含有水分, 冷延伸の影響について. 第2報. 分子平均重合度, 測定時の張力の影響について. 藤野清久, 河合弘迪, 中野勇), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 127, 487—497, 497—505 (японск.)

I. Исследованы температурная зависимость вибрационных характеристик поликапроамида при 20—110° и влияние на т-ры переходов второго рода следов лактама, адсорбированной влаги и молекулярной ориентации после холодной вытяжки. Лактам и влага в отсутствие ориентации действуют как пластификаторы, при молекулярной ориентации их действие обратно.

II. Исследовано влияние среднего мол. веса и статич. напряжения на точки перехода в области 30—110°. Для образцов с мол. в. $> 5 \cdot 10^3$ точки перехода не меняются. Для моноволокон, подвергавшихся холодной вытяжке, переходная область расширяется с увеличением статич. напряжения. Величины вибрационных характеристик, полученных при 30—110°, в ходе охлаждения от 170° почти такие же, как и при охлаждении от 110°.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 4, 3177. Eiichi Wada.

71854. **Исследование динамико-механических свойств стеклообразных полимеров методом составного осциллятора. Ямамото, Вада** (An investigation of the dynamic mechanical properties of glassy polymers by the composite oscillator method. Yamamoto Keiji, Wada Yasaku), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 4, 374—378 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 37868) измерены динамич. модуль Юнга и фактор потерь для фенольных смол, полиметилметакрилата, полистирола, найлона 6 и полиэфиров при т-рах от −70 до +90° и частотах 50, 200 и 100 *кгц*. Фактор потерь полиметилметакрилата показывает область дисперсии при −20°, приписанную авторами γ-переходу с энергией активации 7 *ккал/моль*. Для полиэтилена и полистирола найден максимум потерь при комнатных т-рах.

Ю. Липатов

71855. **О динамико-эластическом поведении полиамидов и полиуретанов в зависимости от частоты, температуры и содержания воды. Беккер, Оберст** (Über das dynamisch-elastische Verhalten von Polyamiden und Polyurethanen in Abhängigkeit von Frequenz, Temperatur und Wassergehalt. Becker G. W., Oberst H.), Kolloid-Z., 1957, **152**, № 1, 1—8 (нем.)

Исследована зависимость динамич. модуля и фактора потерь в интервале частот 10—1000 *гц* и т-р от −30 до +90° для ряда полиамидов и полиуретанов от содержания в них воды. На основании полученных данных сделан вывод, что сорбция воды способствует повышению подвижности сегментов полимерных цепей; это приводит к смещению областей дисперсии в сторону более низких т-р и возрастанию потерь. Показано, что различие в динамич. поведении различных материалов (положение области дисперсии, высота максимума потерь и т. п.) весьма незначительно, если материалы сравниваются при одинаковом относительном содержании влаги по отношению к равновесному в данных условиях. Рассмотрен также механизм релаксационных процессов в кристаллич. полимерах, в котором кристаллич. фазе отводится роль наполнителя.

Ю. Липатов

71856. **Набухание поливинилформаля в воде. I. Эластичные свойства набухающего поливинилформаля. Кисимото, Мицухаси. II. Релаксация напряжения набухающего поливинилформаля в воде. Кисимото** (水中におけるポリビニルホルマールの膨潤. 第1報. 膨潤體の彈性的擧動について. 岸本昭, 三橋

黨. 第2報. 膨潤體の應力緩和について ○ 岸本昭), 高分子化學, Кабунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, 12, № 121, 185—190, 190—194 (японск.)

I. Степень набухания пленки из поливинилформаля в воде при 30 и 40° достигает предельной величины после 100 мин. вымачивания. Такое же набухание показывают образцы, имеющие степень формализации ~20% (I) через 4900 мин. Установлена линейная зависимость между напряжением и удлинением пленки, в согласии с теорией эластичности полимеров Флори. Образцы I имеют максим. мол. вес и миним. значения μ (из теории Флори) и константы Хаггинса (k^1). Авторы считают, что с увеличением степени формализации вначале образуется рыхлая структура геля вследствие уменьшения кристаллич. областей; при дальнейшей формализации возрастающие стерич. препятствия затрудняют скольжение цепей друг относительно друга, что приводит к образованию жесткой сетки.

II. Образцы поливинилформаля со степенью формализации 7,45% и 49,10% показывают в воде при добавлении солянокислого гидроксиламина (II) хим. релаксацию напряжения, равную соответственно 5 и 20%. Найдено, что релаксация напряжения описывается ур-нием 1-го порядка с кинетикой скорости р-ции, не зависящей от конц-ии II.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 3, 1693. Eiichi Wada

71857. Набухание поливинилового спирта. I. Соотношение между кристалличностью и набуханием в образцах поливинилового спирта различной степени полимеризации. II. Поведение кристаллической области при набухании. III. Изменение кристалличности при сушке после набухания. IV. Влияние условий приготовления пленок и температурной обработки на набухание и кристалличность пленок из поливинилового спирта. Сакурада, Нукусина, Сонэ (ポリビニルアルコールの膨潤に關する研究. 第1報. 重合度を異にするポリビニルアルコール皮膜の膨潤度と結晶化度の關係. 第2報. 膨潤時における結晶領域の擧動. 第3報. 膨潤後の風乾による結晶化度の變化. 第4報. 皮膜の乾燥, 熱處理法が結晶化度および膨潤性に及ぼす影響. 櫻田一郎, 温品恭彦, 曾根康夫), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, 12, № 128, 506—510, 510—513, 514—517, 517—521 (японск.)

I. Измерены степень набухания, растворимость, уд. вес и степень кристалличности пленок поливинилового спирта (I), выдержанных 10 мин. при 40—200°. Для образцов с одной и той же средней степенью полимеризации (*P*) степень набухания растет с увеличением т-ры термообработки (t); при постоянных t чем выше *P*, тем выше степень кристалличности. Уд. вес пленок линейно растет со степенью кристалличности независимо от *P* и t. Уд. вес пленок при степени кристалличности 1 (получено экстраполяцией) равен 1,3450, что согласуется с величиной, вычисленной для одной ячейки I.

II. Кристаллич. области пленок из I ($P = 1288$), подвергшихся термообработке, как описано в части I, не изменяются при набухании, растворение происходит за счет аморфных областей пленок (степень кристалличности определена на рентгенографе с Г.— М.-счетчиком).

III. Измерена степень кристалличности пленок из I ($P = 3000$), выдержанных при 40—220°, до и после набухания в H_2O. Если при набухании растворяется значительная часть аморфной области, то при сушке возникают стабильные области высокой степени кристалличности, не разрушающиеся при последующем набухании и препятствующие дальнейшему набуханию.

IV. Измерены степень набухания, уд. вес и степень кристалличности трех образцов пленок из I ($P = 1265$), выдержанных при 40—220°, высушенных при комнатной т-ре, 80° и при высокой влажности и имеющих различное содержание H_2O. Соотношение между кристалличностью и степенью набухания (или растворимостью) зависит от процесса сушки, особенно в случае низкотемпературной термообработки. В образцах с одинаковой кристалличностью степень набухания изменяется в следующем ряду: образцы, высушенные при комнатной т-ре, при высокой влажности, при высокой т-ре.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 4, 3174. Eiichi Wada

71858. Попытка молекулярного толкования внешней пластификации высокополимеров. Вюрстлин (Versuch einer molekularen Deutung der äußeren Weichmachung von Hochpolymeren. Würstlin Franz), Kolloid-Z., 1957, 152, № 1, 31—36 (нем.)

При рассмотрении процесса пластификации автор исходит из того, что сильнодействующий пластификатор (I) должен иметь структуру, при которой его полярные или поляризуемые группы обладают наибольшей подвижностью. Подвижность молекул I определяет величину снижения т-ры стеклования полимера (II). Истинным I считается такой, который сольватирует полярные группы II. В пластифицированном II могут быть также и несольватированные полярные группы и свободный I; последние определяют ряд свойств пластифицированного II (электропроводность, диффузия и др.). Автор полагает, что каждой т-ре соответствует термодинамич. равновесие между I и II. Введение I приводит к блокированию полярных групп и повышению подвижности молекул II за счет разрушения агрегатов молекул. Равновесие между II и I описывается константой $[I—II]^2/[I—I][II—II] = K$, отвечающей процессу образования сольватных слоев I—II и разрушения агрегатов полимерных молекул (II—II). *K* зависит от конц-ии смеси, т-ры и вида II и I. Ю. Липатов

71859. Временное двойное лучепреломление макромолекулярных веществ. Дворжак, Майер (Die temporäre Doppelbrechung makromolekularer Stoffe. Dvořák J., Majer J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 2, 379—389 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1956, 65149.

71860. Трение в совокупностях волокон. Хаффингтон (Friction of fibre assemblies. Huffington J. D.), Research, 1957, 10, № 4, 163—164 (англ.)

Предложено объяснение полученных ранее результатов (РЖХим, 1956, 13096), основанное на законе трения для полимерных волокон при единичном контакте вида $F = \alpha w^n$ (1), где F — сила трения, w — нагрузка, α и n — константы материала. Для силы трения в совокупности полимерных волокон с числом контактов N найдено $F = \mu W$; $W = \mu \bar{w}$ — нагрузка; $\mu = f\alpha (N / \bar{w})^{1-n}$ — коэф. трения; $f = \overline{w^n} / (\bar{w})^n$ (черта означает усреднение по всем контактам). Исследование волокон найлона 66 показало применимость ур-ния (1) с $n = 0{,}59$ и $\alpha = 0{,}275$. Сходные результаты получены и с волокнами из поливинилхлорида и терилена. Т. Хазанович

71861. Теплопроводность поливинилхлоридов в присутствии и в отсутствие пластификатора в области т-р от 70 до 360° K. Гаст, Хельвеге, Кольхепп (Wärmeleitfähigkeit von Polyvinylchlorid mit und ohne Weichmacher im Temperaturbereich von 70 bis 360° K. Gast Th., Hellwege K. H., Kohlhepp E.), Kolloid-Z., 1957, 152, № 1, 24—31 (нем.)

Подробно описана полуавтоматич. аппаратура для определения теплопроводности пластич. материалов в широком интервале т-р и дана теория метода. Опре-

ХИМ

делена теплопроводность поливинилхлорида в области т-р от —200 до +100° в зависимости от содержания пластификатора (0, 10, 20, 30 и 40% палатинола АН). Ю. Липатов

71862. Полимеризация путем присоединения. Мелвилл (Addition polymerization. Melville H. W.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A237**, № 1209, 149—167 (англ.)

Обзор. Библ. 11 назв. Х. Багдасарьян

71863. Возбужденные состояния и полимеризация. Сент-Дьёрдьи (Excitations and polymerization. Szent-Gyorgyi Albert), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1957, **43**, № 1, 151—152 (англ.)

См. РЖХимБх, 1957, 16081.

71864. Инициирование реакции полимеризации атомарным водородом. I. Беккей, Грот (Einleitung von Polymerisationsreaktionen durch atomaren Wasserstoff. I. Beckey H.-D., Groth W.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 978—982 (нем.)

Реакция между атомарным H и различными виниловыми и диеновыми мономерами проводилась двумя способами: 1) атомарный H пропускался через жидкий мономер, охлажденный до низких т-р; 2) атомарный H смешивался с парами мономера и продукт р-ции конденсировался в сильно охлаждаемой ловушке, в которую в дальнейшем перегонялся мономер. После прекращения пропускания H (или перегонки мономера) мономер нагревался до 30,5° и исследовалась последующая полимеризация. С заметной скоростью протекает полимеризация метакриловой к-ты, метилметакрилата, метил- и этилакрилата, что по мнению авторов, связано с образованием в ходе р-ции между атомарным H и этими мономерами соединений, способных инициировать полимеризацию; в случае акрилонитрила, стирола, винилацетата, циклогексадиена и диметилбутадиена последующая полимеризация практически не наблюдается. А. Праведников

71865. Природа концевых групп в полистироле, приготовленном с использованием перекиси бензоила в качестве инициатора. Бевингтон, Брукс (Nature of the end groups in polystyrene prepared using benzoyl peroxide as sensitizer. Bevington J. C., Brooks C. S.), J. Polymer Sci., 1956, **22**, № 101, 257—261 (англ.; рез. нем., франц.)

В полистиролах, полученных полимеризацией стирола (I) (глубина превращения ~4%) в массе и в среде C_6H_6 при 60°, инициированной перекисями бензоила, меченными C^{14} 1) только в карбоксильной группе, 2) только в ядре и 3) одновременно в ядре и карбоксильной группе, посредством гидролиза определялось кол-во омыляемых групп COO и неомыляемых фенильных групп. Полимеры, полученные полимеризацией I в р-рах C_6H_6 конц-ии 2,36; 3,74; 2,30 и 1,62 *моль/л*, содержат соответственно 4, 11, 17 и 22% фенильных групп. Р. Милютинская

71866. Природа реакции инициирования при полимеризации стирола, инициированой перекисью бензоила. Бевингтон (The nature of the initiation reaction in the polymerization of styrene sensitized by benzoyl peroxide. Bevington J. C.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A239**, № 1218, 420—432 (англ.)

Измерены общие скорости (R) и радиоактивности образующихся полимеров при полимеризации стирола (I) в массе (8,36 *М*) и р-рах I в C_6H_6 конц-ии 3,74—1,62 при 60°, инициированной перекисями бензоила (ПБ), меченными C^{14} 1) в ядре, 2) в карбоксильной группе, 3) одновременно в ядре и карбоксильной группе, а также инициированной динитрилом азоизомасляной к-ты, меченной C^{14}. Длина кинетич. цепей в одинаковых условиях полимеризации и при равных R не зависит от природы инициатора. Общая скорость инициирования радикалами C_6H_5COO и C_6H_5 пропорциональна конц-ии инициатора и существенно не зависит от конц-ии I. Доли инициирования радикалами $C_6H_5COO\cdot$ для р-ров I конц-ии 8,36; 3,74; 2,30 и 1,62 *моль/л* равны 0,96; 0,88; 0,86; 0,81. Отношение констант декарбоксилирования (k_1) и инициирования (k_2) радикалом $C_6H_5COO\cdot$ $k_1/k_2 = 0,4$ *моль/л*. Сделаны выводы, что инициирование ПБ осуществляется присоединением радикалов $C_6H_5COO\cdot$ и $C_6H_5\cdot$, образующихся при мономолекулярной диссоциации ПБ, к мономеру и что эффективность инициирования посредством ПБ близка к 100%. Р. Милютинская

71867. О полимеризации этилена, инициированной кислородом. Эрлих, Котман, Йейтс (On the oxygen-initiated polymerization of ethylene. Ehrlich P., Cotman J. D., Jr, Yates W. F.), J. Polymer Sci., 1957, **24**, № 106, 283—285 (англ.)

Исследована полимеризация C_2H_4 при постоянном объеме в присутствии O_2 (0,0001—0,05%) при давлениях p до 3200 *кг/см²* и т-ре 165°. При $p < 1060$—1140 *кг/см²* полимеризация практически не протекает. При более высоких давлениях наблюдается очень быстрая полимеризация, причем кривая «глубина превращения» — время имеет S-образную форму (точка перегиба при глубине превращения $< 2\%$). Максим. скорость (1—2% за 5 сек.) получена при давл. 3050 *кг/см²* и конц-ии O_2 0,007%. O_2 расходуется как во время полимеризации ($p > 1060$ *кг/см²*), так и в ее отсутствие ($p < 1060$ *кг/см²*). Кажущийся порядок р-ции относительно конц-ии C_2H_4 равен 40, относительно O_2 0,5—1,0. Через несколько часов после прекращения быстрой р-ции начинается медленная р-ция, скорость которой зависит главным образом от глубины превращения, достигнутой во время быстрой р-ции. Полученные результаты авторы объясняют протеканием полимеризации по разветвленному цепному механизму. А. Праведников

71868. Полимеризация 1-окса-4,5-дитиоциклогептана. Дейнтон, Дейвис, Маннинг, Захир (The polymerization of 1-oxa-4 : 5 dithio-cycloheptane. Dainton F. S., Davies J. A., Manning P. P., Zahir S. A.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 6, 813—820 (англ.)

Энтальпия полимеризации как мономера (I) в массе, так и его р-ров в диоксане и бензоле равна 1,90 ± 0,1 *ккал/моль* при 26,95°. Так как полимеризация протекает с заметной скоростью при этой т-ре в р-ре при конц-ии I 0,05 *М*, то энтропия полимеризации > 3 энтр. ед. Скорость полимеризации V под действием J_2 подчиняется ур-нию $V = 1,7[I][J_2]$ *моль/л·мин*. Предложен анионный механизм полимеризации, истинным катализатором является ион J^-, присутствующий в виде ионной пары с комплексом (1 : 1) йода с I, диоксаном или бензолом. Х. Багдасарьян

71869. Сополимеризация двуэтиленовых углеводородов с винилалкиловыми эфирами. Сообщение 1. Влияние четыреххлористого углерода на механизм сополимеризации дивинила с винилалкиловыми эфирами. Сообщение 2. Низкотемпературная сополимеризация дивинила с винилалкиловыми эфирами в эмульсии. Ушаков С. Н., Миценгендлер С. П., Красулина В. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 366—374; № 4, 490—493

1. Описываются условия гомог. сополимеризации дивинила (I) и винилизопропилового эфира (II), позволяющие резко изменить направление и скорость процесса. Этот эффект достигается добавкой 20% CCl_4 (III) к инициатору радикального типа, напр., перекиси бензоила (IV). В присутствии IV выход сополимера при 65° за 700 час. составляет 11%, в присутствии III + IV выход за 2 часа достигает 66%. Чем больше исходное содержание II, тем скорее протекает процесс. Одновременно увеличивается содержание

эфира в сополимере (при равной конц-ии мономеров содержание эфира увеличивается от 9 до 95%). Состав сополимера меняется от присутствия воздуха, влаги и CO_2. Дробная фракционировка продукта показала, что он состоит из катионного сополимера и радикального сополимера. Первый обогащен II до 85—99%; второй обогащен I до 84—95%. Сосуществование двух механизмов приводит к более равномерному расходу мономеров в ходе процесса.

2. При сополимеризации в эмульсии специфич. действие CCl_4 подавляется и процесс протекает по радикальному механизму. Введение эфирных звеньев (винилизопропиловый, винилбутиловый) резко снижает мол. вес. полибутадиена от 108 000 до 3000. Введение эфирных звеньев до 20% в цепь полибутадиена мало влияет на их морозостойкость ($T_c = -84°$). При значительном же содержании эфирных звеньев (70%) морозостойкость резко снижается ($T_c = -31°$), а хим. стойкость увеличивается. С. Миценгендлер

71870. Замечание к кинетике эмульсионной полимеризации. Стокмейер (Note on the kinetics of emulsion polymerization. Stockmayer W. H.), J. Polymer Sci., 1957, **24**, 106, 314—317 (англ.)

Стационарное распределение радикалов (по числу) между эмульсионными частицами может быть найдено решением ур-ния Бесселя. Х. Багдасарьян

71871. Полимеризация акриламида в водных растворах. Часть 4. Реакция, фотосенсибилизированная ионами Fe (3+) при 25°, и цикл «потеря активности — появление активности». Дейнтон, Тордофф (The polymerization of acrylamide in aqueous solution. Part 4. The ferric ion photosensitized reaction at 25° C and the burial-emergence cycle. Dainton F. S. Tordoff M.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 5, 666—678 (англ.)

Фотополимеризация акриламида (I) в водн. р-рах [т-ра 25°, λ 3130 A, сенсибилизатор — $Fe(ClO_4)_3$] в начальной стадии протекает с непрерывно возрастающей скоростью, причем особенно сильное возрастание наблюдается в первые минуты р-ции. Стационарное состояние достигается при глубине 1—2%. Обнаружена послесветовая полимеризация, скорость которой практически не зависит от длительности облучения. При достаточно высоких конц-иях Fe (3+) (620 μ*M*) скорость световой р-ции на стационарном участке прямо пропорциональна интенсивности света и конц-ии мономера и обратно пропорциональна конц-ии ($Fe^{3+}_{aq} + Fe^{3+}OH^-$); при понижении конц-ии Fe (3+) показатель степени у интенсивности света *I* изменяется в пределах 1,0—0,5. Скорость образования Fe (2+) постоянна в ходе р-ции и равна 2Φ(OH)*I*, где Φ(OH) (квантовый выход первичной р-ции $Fe^{3+}OH^- + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + OH$) равен 0,19±0,05. Высказано предположение, что инициирование при фотополимеризации I происходит за счет радикалов OH, а обрыв как в результате бимолекулярной р-ции между полимерными радикалами, так и при взаимодействии полимерных радикалов с Fe^{3+}_{aq} или $Fe^{3+}OH^-$; при высоких конц-иях Fe (3+) преобладает обрыв на ионах Fe. Послесветовой эффект авторы объясняют существованием фотохим. равновесия между обычными полимерными радикалами и радикалами, потерявшими активность, напр., в результате таутомерных превращений (см. часть 3, РЖХим, 1957, 63728). После прекращения облучения эти неактивные радикалы переходят в обычные радикалы и, следовательно, инициируют полимеризацию. Рассчитаны константы скоростей (*л/моль·сек*) р-ций роста $1{,}80 \cdot 10^4$, бимолекулярного обрыва $1{,}45 \cdot 10^7$, обрыва на $Fe^{3+}OH^-$ $2{,}2 \cdot 10^3$, обрыва на Fe^{3+}_{aq} $1{,}4 \cdot 10^4$, а также константы скоростей ($сек^{-1}$) потери активности $\sim 10^{-1}$ и появления активности $1{,}3 \cdot 10^{-5}$. А. Праведников

71872. Образование перекисдов и свободных радикалов при полимеризации метилметакрилата. Далецкий Г. Ф., Бенедиктова А. А., Тр. Плодоовощн. ин-та им. И. В. Мичурина, 1956, 9, 387—391

Проведена полимеризация метилметакрилата на воздухе при 70—90° и показано, что полимеризационная система выделяет J из HJ как во время индукционного периода, так и после него, причем кол-во выделившегося J тем выше, чем ниже т-ра полимеризации. Полученные результаты рассмотрены в свете представлений, развитых ранее (**РЖХим**, 1956, 50992). А. Праведников

71873. Ионная привитая полимеризация. Хас, Каматх, Шулер (Ionic grafting. Haas Howard C., Kamath Pandurang M., Schuler Norman W.), J. Polymer Sci., 1957, **24**, № 105, 85—92 (англ.; рез. нем., франц.)

Привитый сополимер получен катионной полимеризацией стирола в присутствии поли-*n*-метоксистирола (I) (т-ра 0°, катализатор — $SnCl_4$, р-ритель — нитробензол). Из состава и мол. весов полимеров рассчитана величина отношения константы скорости р-ции мономолекулярного обрыва к константе передачи цепи $k_0/k_2 = 0{,}016$. Величина этого отношения для низкомолекулярного аналога I — *n*-метиланизола — при 0° равна 1,08. Низкое значение k_0/k_2 в случае I авторы объясняют экранированием реакционноспособных группировок полимерной цепью. Попытки получить привитый сополимер ионной полимеризацией винилбутилового и винил-этилового эфиров, изобутилена, N-винилпирролидона и пинена в присутствии полистирола (т-ра 0°—20°, катализатор — $SnCl_4$ и BF_3, р-рители — CCl_4, нитробензол, $CHCl_3$ и дихлорэтан) не увенчались успехом. А. Праведников

71874. Действие γ-излучения на полимеры в твердом состоянии. III. Облучение поливинилхлорида. Шапиро (Action des rayons gamma sur les polymères à l'état solide. III. Irradiation du chlorure de polyvinyle. Chapiro Adolphe), J. chim. phys. et phys-chim. biol., 1956, **53**, № 11-12, 895—902 (франц.)

Исследовано влияние γ-излучения на термомеханич. и оптич. свойства поливинилхлорида (волокна, пленки, пластинки). Показано, что при облучении нитей (промышленные образцы) на воздухе т-ра разрыва образца (нагрузка 7 *г*) снижается по мере увеличения дозы; одновременно полимер окрашивается сначала в желтый, а затем (при дозах > 5—6 *мрентген*) в желто-коричневый цвет. При облучении в вакууме наблюдается повышение т-ры разрыва образца с увеличением дозы и при дозе > 20 *мрентген* полимер теряет плавкость; окраска полимера в ходе облучения из серой становится коричневой (при дозах > 3 *мрентген*), а при очень высоких дозах переходит в фиолетовую. При облучении пленок, не содержащих ни пастификаторов, ни стабилизаторов, образцы окрашиваются в коричневый (на воздухе) или красный (в вакууме) цвет. Спектроскопич. исследования показали, что при облучении происходит увеличение поглощения в УФ-области (особенно в длинноволновой) и появляется ряд полос в области 4800—5000 A (пленки без стабилизатора и пластификатора) или 7000—8200 A (промышленные образцы). При прогреве облученного образца поглощение в видимой и УФ-области заметно возрастает. Изменение термомеханич. свойств при радиолизе поливинилхлорида связано, по мнению автора, с сшиванием полимерных молекул (за счет р-ции межмолекулярного дегидрохлорирования или в результате присоединения полимерного свободного радикала к двойной связи соседней молекулы) при облучении в вакууме и с окислительной

деструкцией при облучении на воздухе. Увеличение поглощения в УФ-области связано, по-видимому, с образованием двойных связей в результате р-ции внутримолекулярного дегидрохлорирования, а появление поглощения в видимой области — с застреванием радикалов и появлением системы сопряженных двойных связей. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 61755.
А. Праведников

71875. **Влияние температуры при облучении полимеров. Чарлсби, Дейвисон** (Temperature effects in the irradiation of polymers. Charlesby A., Davison W. H. T.), Chemistry and Industry, 1957, № 8, 232—233 (англ.)

Исследовано влияние т-ры (от —196 до +180°) на различные р-ции, протекающие при облучении полиэтилена быстрыми электронами (2 *Мэв*). Выход р-ции сшивания G (на 1000 *эв*) при т-рах $< -100°$ практически не зависит от т-ры и равен $\sim 1{,}0$; при более высоких т-рах G постепенно возрастает и при 0° становится равным 2,5. При $> 115°$ величина G, определенная по набуханию полимера, быстро уменьшается, в то время как эта же величина, найденная из кол-ва золь-фракции, продолжает возрастать. Выходы р-ций образования водорода и *транс*-виниленовых двойных связей практически не зависят от т-ры и равны соответственно 3,1 и 1,3. Исчезновение начальной ненасыщенности мало зависит от т-ры (выход изменяется от —0,4 до —0,74). Образование двойных связей при проведении облучения при очень низких т-рах объясняется протекающим в один акт отщеплением молекулы H_2 от полимерной молекулы. А. Праведников

71876. **Исследование термического распада поливинилового спирта с помощью масс-спектрометра. Футама, Танака** (The thermal decomposition of polyvinyl alcohol using mass spectrometer. Futama Hideo, Tanaka Hidejierō), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 4, 433 (англ.)

Скорость образования летучих продуктов (главным образом воды и ацетальдегида) при 190—200° описывается ур-нием 1-го порядка с константой $\sim 10^{-4}$ мин$^{-1}$. При проведении распада в парах D_2O продукты р-ции содержат заметное кол-во DHO. А. П.

71877. **Реакция карбоксиметилцеллюлозы с формальдегидом и использование продукта реакции в качестве ионообменника. Собуэ, Табата** （纖維素グリコール酸のホルマール化反應と副反應およびその イオン交換體としての利用. 祖父江寛, 田畑米穂）, 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 21—23 (японск.)

Очищенная карбоксиметилцеллюлоза погружалась в водн. р-ры H_2SO_4 или H_3BO_3, сушилась и затем нагревалась с параформальдегидом в запаянной стеклянной трубке при 120° в течение 2—10 час. Определены степень формализации, набухание в разб. NaOH, ионообменная емкость и ИК-спектры полученного продукта. Нерастворимый в щелочи продукт получен добавлением к сухому образцу $> 1\%$ HCHO. Очевидно, при этом образуются метиленовые мостики между OH-группами в молекулах. В жестких реакционных условиях, особенно в присутствии H_2SO_4 как катализатора, установлено образование эфиров и молекулярная деградация. Максим. обменная емкость этого продукта равна 5 *мэкв/г*.

Chem. Abstrs. 1955, 49, № 17, 11915. К. I.

71878. **Твердые вещества с изоцианатными группами. 1. Получение и превращения полиизоцианатполистирола. Бранденбергер** (Festkörper mit Isocyanatgruppen. I. Darstellung und Umsetzungen von Polyisocyanatopolystyrol. Brandenberger Hans), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 1, 61—68 (нем.)

Полиаминополистирол (I), полученный из полистирола нитрованием и последующим восстановлением, при р-ции с фосгеном (II) как в к-те, так и в щел. среде, образует полиизоцианатполистирол (III). III — светло-коричневый порошок, не растворимый в обычных р-рителях, идентичен с исходным I, но обладает отличным от I ИК-спектром. ИК-спектр III имеет только один максимум при 2260 *см*$^{-1}$ и не показывает поглощения, характерного для первичных NH_2-групп (3 максимума при 3330, 1620 и 1270 *см*$^{-1}$), которые имеет ИК-спектр I. III вступает в характерные для изоцианатных групп р-ции с водой, абс. спиртом, абс. CH_3COOH и этаноламином. Продукты р-ции подвергнуты ИК-спектральному анализу. Исследованы и сравниваются два метода определения содержания изоцианатных групп в III: прямым определением O_2 и расщеплением III водой и измерением выделившегося CO_2. Прямое определение O_2 дает более низкие значения, чем метод расщепления III водой. Авторы объясняют это тем, что наряду с нормальной р-цией расщепления III водой $RN{=}C{=}O + HOH + O{=}C{=}NR \rightarrow RNHCOOH + O{=}C{=}NR \rightarrow RNHCOOCONHR \rightarrow RNHCONHR + CO_2$ имеет место реакция $RN{=}C{=}O + HOH \rightarrow RNHCOOH \rightarrow RNH_2 + CO_2$. На воздухе III не устойчив благодаря большой гигроскопичности, но при хранении над H_2SO_4 сохраняется больше месяца без изменений. Благодаря высокой реакционной способности NH_2-групп III представляет интерес как промежуточный продукт для различных синтезов. При действии II на I происходит образование уреидных мостиков, сшивающих молекулы I друг с другом. Дальнейшее «сшивание» может быть достигнуто взаимодействием III с водой или полифункциональными соединениями. I очищают многократным кипячением с водой, промывкой ацетоном, спиртом и эфиром кипячением с толуолом и тщательно сушат. Хлоргидрат I (IV) получают насыщением I сухим HCl, промывают абс. C_6H_6 и сушат. В суспензию 10 *г* IV в 300 *мл* толуола пропускают сильный ток II при перемешивании и кипячении, охлаждают и продувают N_2. III отфильтровывают в токе N_2 и сушат. 10 *г* IV кипятят 12 час. с 300 *мл* 20%-ного р-ра II в толуоле в токе N_2; охлаждают и выделяют III. 10 *г* I небольшими порциями вносят в охлажд. до 0° 20%-ный р-р II в толуоле при перемешивании, выдерживают 1 час. при 0°, добавляют еще 100 *мл* 20%-ного р-ра II, оставляют на ночь при $\sim 20°$ и затем кипятят 4 часа. III отфильтровывают в токе N_2, промывают абс. C_6H_6 и сушат. Г. К.

71879. **Исследование поливинилцианоэтилового эфира. I. Синтез поливинилцианоэтилового эфира в паровой фазе. Нэгиси, Сэкигути, Окада** （ポリビニルシアノエチルエーテルに關する研究.第1報ポ.リビニルシアノエチルエーテルの氣相合成について ○ 根岸道治,關口一郎,岡田定行）,纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc., Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 7, 479—486 (японск.)

Исследовано влияние на скорость образования поливинилцианоэтилового эфира из поливинилового спирта (I) и паров акрилонитрила (катализатор NaOH): т-ры, времени р-ции (0,5—18 час., 25—55°), давления в реакционном сосуде (5—760 *мм* рт. ст.), предварительного набухания в катализаторе (0—5 час.), кол-ва H_2O и NaOH (весовое отношение NaOH : I = 0,1—2,5, мол. отношение NaOH : I = 0,01—0,34). При сравнительно высоких т-рах и конц-иях NaOH наблюдается аномальная скорость р-ции, что может быть связано с обратной р-цией и медленным гидролизом цианогруппы. При допущении, что прямая и обратная р-ции, а также гидролиз имеют 1-й порядок относительно I и что константы скорости р-ции с кристаллическим и аморфным I различны, выведено теоретич. ур-ние скорости р-ции цианоэтилирования. Резюме авторов

См. также: Физ. св-ва высокополимеров 71320, 71321, 71345

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

71880. **XV Конгресс по аналитической химии Международного союза прикладной химии (Лиссабон, сентябрь 1956 г.)** (Az international Union of Applied Chemistry Lisszabonban magtartott XV. analitikai kongresszusáról. —), Magyar tud., 1956, 63, № 7-12, 438—439 (венг.)

71881. **Роль аналитической химии в атомной промышленности. Яги** (原子力開發のための分析化學の役割 矢木榮）, 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 1, 48—49 (японск.)

71882. **Требования специалистов по металлическим материалам для атомных реакторов к аналитикам. Хасигути, Такэтани** (原子炉用金属材料研究者の分析化學者への要望. 橋口隆吉, 武谷清昭), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 1, 45—48 (японск.)

71883. **Применение кислых растворителей в аналитической химии. Шкодин А. М.,** Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1957, 82. Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии, 16, 21—50

Обзор. Библ. 93 назв.

71884. **Термолиз соединений циркония. I. Соли органических кислот. Уэндлендт** (The thermolysis of zirconium precipitates. I. Salts of organic acids. Wendlandt Wesley W.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 2, 129—134 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучен термолиз соединений Zr с 8-оксихинолином, ацетатом метакрезола, фталевой, коричной, дифеновой, *n*-бромминдальной, салициловой, бензойной и феноксиуксусной к-тами; применены весы непрерывного взвешивания. 1-я заметная потеря веса наблюдается в области 45—160°. Дальнейшее разложение идет через ряд промежуточных образований и заканчивается при 500—790°, что на 200—500° ниже данных, имеющихся в литературе. Л. Сазонов

71885. **Люцигенин и его этиловый аналог как хемилюминесцентные индикаторы. Михальский, Адольф** (Lucygenin i jego analog etylowy jako wskaźniki chemiluminescencyjne. Michalski E., Adolf I.), Acta chim. Łódzkie towarz. nauk., 1956, **2**, 33—49 (польск.; рез. русск., англ.)

Люцигенин (динитрат N,N′-диметилдиакридина) (I) и его этиловый аналог (II) могут применяться как индикаторы при титровании сильных к-т сильными основаниями. Хемилюминесценция возникает при pH ~ 9. К пробе к-ты прибавляют 5 *мл* 0,04%-ного водн. р-ра I или II, 5 *мл* 3%-ного нейтрализованного р-ра H_2O_2 и титруют в темноте ~ 0,1 н. р-ром NaOH, свободным от Na_2CO_3, до появления желто-зеленой хемилюминесценции. Аналогично титруют CH_3COOH. Прибавление к пробе алифатич. спиртов ведет к смещению точки эквивалентности в сторону более низких значений pH, причем интенсивность хемилюминесценции сильно возрастает. Титрование сильного основания к-той ведут в присутствии *н*-бутанола до исчезновения хемилюминесценции. При определении кислотного числа темноокрашенных жиров и минер. масел удовлетворительных результатов не получено. Н. Туркевич

71886. **Оксидиметрия с применением стандартного раствора феррицианида калия. Определение ванадия. Кибоку** (赤血鹽による酸化滴定:バナジウムの定量. 木ト光夫), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 1, 11—12 (японск.; рез. англ.)

Осуществлено определение V(4+) титрованием 0,1 н. р-ром $K_3Fe(CN)_6$ при pH 10,6—13,0 с использованием $Na_5P_3O_{10}$ и $Na_4P_2O_7$ в качестве маскирующих агентов. Возможно также определение V(5+) при использовании маскирующих агентов в кислой среде. Резюме автора

71887. **Аналитическое изучение реакций маскирующего комплексообразования. VIII. Сульфосалицилатный комплекс трехвалентного железа. IX. Сульфосалицилатный комплекс четырехвалентного титана. X. Сульфосалицилатный комплекс никеля. XI. Сульфосалицилатный комплекс марганца. Исибаси, Танака, Каваи** (陰ペイ作用に關する分析化學的研究. 第 8 報. Fe^{3+} スルホサリチル酸錯鹽について. 第 9 報. Ti^{4+} スルホサリチル酸錯鹽について. 第 10 報. ニッケル-スルホサリチル酸錯鹽について. 第 11 報. マンガン-スルホサリチル酸錯鹽について. 石橋雅義, 田中工, 河合保), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1603—1606; 1606—1609; 1609—1613; 1613—1615 (японск.)

Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 66353.

71888. **Исследования аналитико-функциональных групп органических реактивов, применяемых в неорганическом анализе. II. Реагенты для иона сурьмы. Ван Куй** (無機分析用有機試劑的分析功能團的研究. II. 銻試劑的分析功能團的研究。王夔), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 6-417—425 (кит.; рез. англ.)

Изучены 3 типа реагентов для определения Sb(3+): 1) соединения, содержащие меркаптогруппы; 2) реагенты Кайлля и Вила (Caille M., Viel E., C. r. Acad. sci., 1923, **176**, 1156; Коренман И. М., Z. analyt. Chem., 1934, 99, 402); 3) соединения, содержащие две фенильные группы в положении с кумулированными двойными связями. Первые два класса соединений обладают очень малой селективностью; у дифенильных соединений селективность значительно больше. Синтезирован ряд соединений этого класса; некоторые из них оказались удовлетворительными реагентами для Sb. Д. Васкевич

71889. **Висмутиол II как аналитический реактив. Часть V. Определение серебра. Часть VI. Определение одновалентного таллия. Часть VII. Определение и отделение серебра от благородных металлов. Маджумдар, Сингх. Часть VIII. Титриметрическое определение висмута и палладия. Маджумдар, Чакрабарти. Часть IX. Титриметрическое определение свинца и серебра. Маджумдар, Сингх** (Bismuthiol II as an analytical reagent. Part V. Estimation of silver. Part VI. Estimation of thallium (I). Part VII. Estimation and separation of silver from precious metals. Majumdar Anil Kumar, Singh Bhu Ratna. Part VIII. Volumetric determination of bismuth and palladium. Majumdar Anil Kumar, Chakrabartty Madan Mohan. Part IX. Determination of lead and silver volumetrically. Majumdar Anil Kumar, Singh Bhu Ratna), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 2, 81—86; 86—90; № 3, 166—168; **156**, № 2, 103—105; № 4, 265—268 (англ.)

V. Разработан метод определения Ag^+ при помощи висмутиола II (I) с отделением почти от всех ионов. I осаждает Ag^+ в присутствии NH_4NO_3 из азотнокислых (⩽0,2 н.), сернокислых и уксуснокислых р-ров (⩽1 н.), а также из нейтр. и аммиачно-щел. р-ров. Образующийся желтый осадок $C_8H_5N_2S_3Ag$ не изменяется при нагревании до 280°. Комплексон III (II), тартраты (III), цитраты (IV), цианиды (V) и тиосульфаты (VI) осаждению не мешают. Так как I при кислотности ⩾0,1 н. осаждает только элементы суль-

XUM

фидной группы, то Ag^+ в этих условиях отделяется от ионов щел.-зем. и редкоземельных элементов Be^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Ce^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, PO_4^{3-} и AsO_4^{3-}. При pH 5—9 в присутствии III или IV осаждению Ag не мешают все вышеперечисленные ионы, а также Fe^{3+}, Ce^{4+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Bi^{3+}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_3^- и $C_2O_4^{2-}$. С применением II при pH 5—9 Ag^+ отделяют от Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Tl^+ и CrO_4^{2-}, а также от всех вышеупомянутых ионов, за исключением Sn^{4+}. Мешают Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pt^{4+}, Pd^{2+}, Au^{3+} и йодиды. Мешающее влияние Sn^{4+} устраняют одновременным применением II и III. Отделение от Pd^{2+} достигается применением V и от Au^{3+} — применением VI.

VI. Tl^+ с I образует труднорастворимое комплексное соединение $C_8H_5N_2S_3Tl$ ярко-желтого цвета, устойчивое при нагревании до 250°, заметно растворимое в горячей и труднорастворимое в холодной воде. Tl^+ осаждают из горячих (50—60°) р-ров и перед фильтрованием охлаждают до ⩽10°. Осаждению не мешают II, III, IV и V. Хотя Tl^+ осаждается также из сильнокислых р-ров, но во избежание разложения I осаждение рекомендуется проводить из р-ров с pH⩾1. В присутствии NH_4NO_3 и NH_4OH Tl^+ отделяют от Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, ионов щел. и щел.-зем. элементов. С применением III при pH 5—8 осаждают Tl^+ в присутствии ионов щел.-зем. и редкоземельных элементов, Be^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{4+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} и VO_3^-. С помощью V удерживают в р-ре Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+, Au^{3+} и ионы Pt-металлов. С применением II при pH 4—6 Tl^+ осаждают в присутствии Pb^{2+} и всех вышеперечисленных ионов, за исключением Cu^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Au^{3+}, Pt^{4+} и Pd^{2+}. Осаждение Tl^+ с помощью I наиболее избирательно в присутствии смеси V и III при pH 7—9.

VII. I применен для отделения Ag от благородных металлов. Для определения Ag в присутствии Os, Ir, Ru и Rh к анализируемому р-ру прибавляют по 1 *г* II и NH_4NO_3, разбавляют водой до 125 *мл*, устанавливают pH в пределах 5—9, нагревают до 50—60° и при размешивании по каплям прибавляют 0,5%-ный р-р I. Осадок отфильтровывают, промывают теплой водой, сушат при 110—120° и взвешивают. Применяя $Na_2S_2O_3$, при pH 8—9 осаждают Ag в присутствии Os, Ir, Ru, Rh и Au. При pH ∼6, применяя KCN, осаждают Ag из кипящего р-ра в присутствии Pd. Отделение от Pt ограничено; при осаждении 15 *мг* Ag из объема 125 *мл* с применением 2—4 *г* винной к-ты и 1—2 *г* II при pH 6 максим. кол-во Pt, удерживаемое в р-ре, составляет 5 *мг*.

VIII. Bi осаждают с помощью I, полученный осадок растворяют в 10—30 *мл* 0,02 *M* р-ра II, добавляют 10 *мл* буферного р-ра (6,75 *г* NH_4Cl и 57 *мл* р-ра NH_3, уд. в. 0,888, в 100 *мл*), разбавляют водой до ∼100 *мл*, добавляют 8—10 капель 0,4%-ного спирт. р-ра эриохрома черного Т и титруют избыток II 0,02 *M* р-ром $MgSO_4$ до перехода синей окраски р-ра в розовую. Ошибка определения ∼2%. Для определения Pd его осаждают с помощью I, осадок растворяют в избытке 0,05 *M* р-ра KCN, добавляют 5 *мл* 16%-ного р-ра NH_3, разбавляют водой до ∼ 100 *мл*, вводят 2 *мл* 5%-ного р-ра KJ в качестве индикатора и титруют избыток KCN титрованным р-ром $AgNO_3$ до появления мути AgJ. Кол-во Pd определяют, исходя из того, что на 1 атом Pd расходуется 4 молекулы KCN.

IX. Pb осаждают с помощью I. Осадок смывают горячей водой и растворяют в 10—40 *мл* 0,02 *M* р-ра II, прибавляют 10 *мл* буферного р-ра (6,75 *г* NH_4Cl и 57 *мл* р-ра NH_3, уд. в. 0,888, в 100 *мл*, 8—10 капель 0,4%-ного спирт. р-ра эриохрома черного Т и титруют избыток II 0,02 *M* р-ром $MgSO_4$ до перехода голубой окраски р-ра в розовую. Избыток II можно титровать также р-ром $Pb(NO_3)_2$ в тех же условиях. Ошибка определения ∼ 1%. Для определения Ag к осадку прибавляют 2 *мл* р-ра NH_3 (уд. в. 0,888), 10—40 *мл* 0,05 *M* р-ра KCN и избыток KCN оттитровывают 0,025 *M* р-ром $AgNO_3$, применяя KJ в качестве индикатора. При определении < 20 *мг* Ag ошибка ⩽1%; при определении больших кол-в Ag результаты завышены (до 2%). Часть IV см. РЖХим, 1957, 63749.

А. Немодрук

71890. **Ортооксиацетофеноноксим как аналитический реактив. Часть II. Весовое определение меди и никеля и их отделение от других металлов.** **П о д д а р** (Ortho-hydroxy acetophenone oxime as an analytical reagent. Part II. Gravimetric estimation of copper and nickel and their separation from other metals. P o d d a r S a i l e n d r a N a t h), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 5, 327—334 (англ.)

При определении Cu или Ni анализируемый р-р, подкисленный серной к-той, нагревают до 60—70°, добавляют при перемешивании двойной избыток (от теоретич.) *о*-оксиацетофеноноксима (I), растворенного в 20 *мл* C_2H_5OH, устанавливают pH при помощи Na_2CO_3 или CH_3COONa на уровне 2,0—3,0 (в случае Ni на уровне 5,0—5,5), нагревают на водяной бане 30 мин., осадок $Cu(C_8H_8O_2N)_2$ или $Ni(C_8H_8O_2N)_2$ отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр № 4, промывают горячей водой и сушат при 105—110° до постоянного веса. Fe(3+) и Bi, мешающие определению Cu и Ni, а также Sb и V, мешающие определению Cu, маскируют добавлением 1 *г* винной к-ты. При совместном содержании Cu и Ni сначала осаждают при помощи р-ра I Cu, а затем из фильтрата — Ni при соответствующих pH. Определению Cu не мешают Pb, Hg, Cd, As, Co, Mn, Zn, U, Mg и H_3PO_4, определению Ni — Pb, Hg, Zn, Cd, Mn и Mg. Часть I см. РЖХим, 1957, 60805.

Л. Горин

71891. **Применение β-оксинафтойного альдегида в аналитической химии. 3. Весовое полумикроопределение бериллия. Г у с е в С. И., К у м о в В. И., С о к о л о в а Е. В.,** Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 55—58 (рез. англ.)

Синтезировано и изучено (цвет, форма кристаллов, растворимость в различных р-рителях, отношение к щелочам, к-там и нагреванию) комплексное соединение Be с β-оксинафтойным альдегидом (I). Разработан полумикрометод весового определения Be при помощи I, пригодный для определения Be в присутствии солей Cu, Fe, Al и в Be-бронзах (используют маскирующее действие комплексона III). К р-ру $BeCl_2$ или $BeSO_4$ (1 *мг/мл* Be) прибавляют 2%-ный спирт. р-р I (в 5-кратном избытке против теоретического) с таким расчетом, чтобы конц-ия C_2H_5OH была ⩽50% (на каждый *мл* р-ра прибавляют 2 *мл* 2%-ного р-ра I и 4 *мл* воды). Полученную смесь нагревают до кипения и при помешивании добавляют 1 н. NH_4OH до запаха. Образовавшийся осадок спустя 25—30 мин. отфильтровывают через стеклянный фильтр № 2 или № 3, промывают 50%-ным C_2H_5OH и высушивают при 110°. Фактор пересчета на бериллий 0,02565. В присутствии Cu, Fe, Al к анализируемому р-ру добавляют 15—20 *мл* 15%-ного водн. р-ра комплексона III, 10 *мл* воды, 40 *мл* 2%-ного р-ра I, нагревают до 70°, добавляют 10%-ный NH_4OH до появления осадка и далее продолжают, как описано выше. При определении Be в бронзе 0,15 *г* образца растворяют при нагревании в HNO_3 (1 : 1), нейтрализуют 10%-ным NH_4OH и несколькими каплями конц. HCl, добавляют 7—8 *мл* 15%-ного р-ра комплексона III, разбавляют водой до 25 *мл*, добавляют 25 *мл* р-ра I и далее продолжают, как описано выше. Получены вполне удовлетворитель-

XUM

ные результаты. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 78421.
Р. Моторкина

71892. Изучение красителя «красного ядерного BDH» в качестве аналитического реактива и его применение для открытия алюминия. Малован (Investigaciones sobre el rojo nuclear B. D. H. y su uso en la identificacion del aluminio. Malowan Lawrence S.), Ciencia (México), 1956, 16, № 1—3, 11—12 (исп.; рез. англ.)

Показана пригодность красителя «красного ядерного BDH» (I) — производного антрахинона, для открытия Ca и Ba в нейтр. или уксуснокислой среде. I реагирует также с Al, давая интенсивно желтую флуоресценцию. На основе этой р-ции Al открывают в присутствии Mg, Ca, Ba, Sn, Zn и Hg^{2+}. Ионы Fe, Ni и Co предварительно удаляют 150 *мг* I, растворяют в 20 *мл* воды, отбирают 5 *мл* полученного р-ра, разбавляют до 20 *мл* и прибавляют 2 *мл* исследуемого р-ра Al; через 5 мин. возникает флуоресценция.
Л. Шалунова

71893. Фотометрическое изучение цветной реакции антипирина с трехвалентным железом. Челеховский, Крейчи (Fotometrická studie barevné reakce antipyrinu s trojmocným železem. Čelechovský Jaroslav, Krejčí Vladimír), Českosl. farmac., 1957, 6, № 2, 98—103 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Антипирин (I) с $FeCl_3$ образует оранжево-красное комплексное соединение (КС) с катионом $(Fe_2Ant_3)^{6+}$, максимум интенсивности окраски р-ра которого находится при pH $\sim$ 2,2. Состав КС подтвержден изучением максимумов светопоглощения р-ров различного состава, а также выделением КС в чистом виде из спирт. р-ров. Индивидуальность КС подтверждена электрофорезом на хроматографич. бумаге ватман II (12 *мм* $\times$ 24 *см*) при 300 *в* и 3,8 *ма*. Максимум светопоглощения КС при pH 1,37—2,22 практически не изменяется и находится при 465 *мμ*. При pH > 2,22 образуются основные соли. Константа диссоциации КС при pH 2 составляет $(6,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-9}$. Для определения I р-р 0,1—30 *мг* I в 50 *мл* смешивают с 5 *мл* 0,5 *M* $Fe(NO_3)_3$ (20,201 *г* в 100 *мл*), pH устанавливают на уровне 2 и через 1—5 мин. измеряют светопоглощение р-ра при 470 *мμ*. При величине экстинкции > 1,1 исследуемый р-р следует разбавить. Определению не мешает присутствие бензокаина, хинина, фенацетина, кодеина и сахара.
Н. Туркевич

71894. Разделение металлов дитизоном. Пилипенко А. Т. (Розділення металів дитизоном. Пилипенко А. Т.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, 13, № 13, 267—281 (укр.)

На основании различия в величинах констант нестойкости дитизонатов Bi, In, Cd, Co, Cu, Ni, Sn, Hg, Pb, Ag, Tl и Zr автор теор. обосновывает возможность раздельного определения металлов при помощи дитизона при различных условиях.
Н. Туркевич

71895. Определение калия, натрия и кальция с помощью их нитритокомплексов. Циммер (Zur quantitativen Bestimmung von Kalium, Natrium und Calcium mittels ihrer Nitritkomplexe. Zimmer H.), Z. analyt. Chem., 1957, 155, № 5, 337—340 (нем.)

При определении K 1 *мл* анализируемого р-ра ($\sim$ 0,1 *мг* K) обрабатывают при помощи 2 *мл* реактива (25 *г* $Co(NO_3)_2$, растворяют в 50 *мл* воды и 12,5 *мл* лед. CH_3COOH, смешивают с 215 *мл* 40%-ного р-ра $NaNO_2$ и продувают воздухом до полного удаления окислов азота; хранится при 0—5° 4—6 недель), прибавляют 50 *мг* порошка SiO_2, центрифугируют 3 мин. при 2000 об/мин, осадок дважды промывают по 10 *мл* 10%-ного р-ра CH_3COONa (с центрифугированием), растворяют в 0,5 *мл* охлажденной льдом 95%-ной H_2SO_4, переносят 10%-ным р-ром CH_3COONa в мерную колбу емк. 10 *мл* и разбавляют до метки. 1 *мл* полученного р-ра разбавляют водой до 100 *мл*, добавляют 0,2 *мл* реактива на NO_2^- (реактив I) (0,5 *г* *n*-нитроанилина, 0,7 *г* нафтиламина в 100 *мл* CH_3OH), подкисляют 1 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и через 15 мин. колориметрируют, сравнивая с 1 *мл* стандартного р-ра. При определении Na к охлажд. до 5° анализируемому р-ру добавляют на каждый 1 *мг* Na 3,5 *мл* реактива (100 *мл* 40%-ного KNO_2, 5 *мл* р-ра 3,2 *г* $(Bi(NO_3)_3$ в 2 н. HNO_3 и 16 *мл* 10%-ного $CsNO_3$), продувают в течение нескольких секунд очищенным над NaOH светильным газом, плотно закупоривают и выдерживают 4—6 час. в холодильнике. Желтый кристаллич. осадок быстро отсасывают на стеклянном пористом фильтре, быстро промывают охлажд. 50%-ным ацетоновым р-ром Na-Cs-Bi-нитрата ($\sim$15 *мл*), переносят в стакан, растворяют в 2 *мл* 50%-ной H_2SO_4 и разбавляют до 250 *мл*. К 1 *мл* полученного р-ра добавляют 100 *мл* воды, 0,2 *мл* реактива I, 1 *мл* конц. HCl и через 15 мин. колориметрируют. При определении Ca 3—5 *мл* нейтр. анализируемого р-ра (0,1 *мг/мл* Ca) обрабатывают 5 *мл* реактива (к р-ру 10 *г* KNO_2 в 100 *мл* 30%-ного $Ni(NO_3)_2$ добавляют 10 *мл* лед. CH_3COOH, избыток CH_3COOH через 2 часа отгоняют осторожной вакуумной отгонкой при 60°; остаток — жидкость — разбавляют до 100 *мл*, добавляют 45 *г* KNO_2, выдерживают 24 часа, фильтруют и хранят при охлаждении) и выдерживают 3 часа при +5°. Остаток отделяют 5-минутным центрифугированием (2000 об/мин) с предварительным добавлением 50 *мг* порошка SiO_2, дважды промывают по 2 *мл* 25%-ного ацетонового р-ра $K_2CaNi(NO_2)_6$, охлажденного до 0°, и 1 раз 2 *мл* спирто-эфирной смеси (1 : 1), растворяют в воде, разбавляют до 100 *мл* и 1 *мл* полученного р-ра обрабатывают при помощи 100 *мл* воды и 0,2 *мл* реактива I и через 15 мин. колориметрируют.
Л. Горин

71896. Приготовление йодной кислоты и ее применение для количественного определения калия. Фэй Дин-юань (高碘酸的制備及其對鉀的定量分析的應用. 費定原), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 5, 223—224 (кит.)

71897. Удаление перекисей из окиси мезитила. Брайант (Removal of peroxides from mesityl oxide. Bryant F.), Austral. J. Sci., 1956, 19, № 3, 116 (англ.)

Окись мезитила (I), применяемую в качестве р-рителя при разделении некоторых аминокислот и карбоновых к-т методом хроматографии на бумаге, очищают от мешающих перекисных соединений пропусканием фракции I с т. кип. 129—130° через хроматографич. колонку длиной 40 и диам. 3,5 *см*, заполненную Al_2O_3.
Р. Моторкина

71898. Комплексометрическое титрование. Характер титрования и методы определения конечной точки. I и II. Барнард, Брод, Флашка (The EDTA titration: nature & methods of end point detection. I. II. Barnard A. J., Jr, Broad W. C., Flaschka H.), Chemist Analyst, 1956, 45, № 4, 86—93, 111—112; 1957, 46, № 1, 18—28 (англ.)

Обзор. Библ. 297 назв.
А. Немодрук

71899. Некоторые новые металлохромовые индикаторы типа комплексона. Кёрбль, Пршибил (Some new metallochromic indicators of the complexone type. Körbl J., Přibil R.), Chemistry and Industry, 1957, № 8, 233—234 (англ.)

Предложено 12 новых комплексометрич. индикаторов, являющихся продуктом конденсации производных 3 : 3′-*бис*-N,N-ди(карбоксиметил)аминометила с кислотно-основными индикаторами ряда фталеинов и сульфофталеинов. Способы приготовления этих индикаторов описаны в патентах.
Р. Моторкина

XUM

71900. Экстрагирование оксихинолината ванадия. Жаровский Ф. Г. (Екстрагування оксихіноляту ванадію. Жаровський Ф. Г.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, 13, № 13, 259—266 (укр.)

Изучено светопоглощение оксихинолината V (I) в различных органич. р-рителях и высказано предположение, что изменение цвета и интенсивность окраски р-ров связаны с явлением сольватохромии. Величины мол. коэф. экстинкции р-ров I увеличиваются для различных р-рителей в ряду $C_6H_4(CH_3)_2 < C_6H_5CH_3 < C_6H_6 < C_2H_4Cl_2 <$ *н*-$C_4H_9OH < CHCl_3 <$ *изо*-C_4H_9OH (II). Для открытия VO_3^- исследуемый р-р экстрагируют 0,3%-ным р-ром оксихинолина (III) в II. Оптим. pH среды составляет 3,8—4,5. В присутствии NaF указанным способом открывают V при одновременном наличии Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+}. Р-р I в II имеет темно-красную окраску; по результатам измерений оптич. плотностей следует, что 2 *г-экв* III связывают 1 *г-экв* VO_3^-. Аналогичные результаты получены для продукта взаимодействия III с сульфатом ванадила. Для определения V в сталях и в чугуне 0,5 *г* пробы растворяют при слабом нагревании в 10 *мл* HCl (1 : 2), р-р обрабатывают конц. HNO_3, выпаривают 10 мин. и остаток разбавляют водой до 25 *мл*. К 5 *мл* р-ра прибавляют по каплям р-р NaOH до образования осадка $Fe(OH)_3$, который растворяют в 1—2 каплях HCl. Затем прибавляют 0,7 *г* NaF, 10 *мл* буферной смеси с pH 3,91, 2 *мл* II и экстрагируют V взбалтыванием р-ра в течение 1 мин. с 3 *мл* 0,3%-ного р-ра III в II. Интенсивность окраски экстракта сравнивают с окрасками стандартных р-ров. Продолжительность трех параллельных определений составляет 20—25 мин. Н. Т.

71901. Хроматография в газовой фазе. Сёренсен (Gasfasechromatografi. Sørensen Ib), Ingeniøren, 1957, 66, № 8, 190—193 (датск.)

Обзорная статья. Библ. 4 назв. Н. Туркевич

71902. Применение силикагеля и окиси алюминия в газоадсорбционной хроматографии. Грин, Паст (Use of silica gel and alumina in gas-adsorption chromatography. Greene S. A., Pust H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1055 (англ.)

При помощи описанной ранее аппаратуры (РЖХим, 1957, 27110) на 6-*м* колонке с силикагелем (I) или алюмогелем (II) 20—40 меш. при скорости потока He 70 *мл/мин* и постепенном нагревании колонки от 5 до 155° в течение 65 мин. проведено разделение смеси H_2- воздух- CO-CH_4-C_2H_6-CO_2-C_3H_8-C_2H_2-C_3H_6- *изо*-C_4H_{10}-изобутилен-*цис*-2-бутилен-бутадиен. На колонке с I C_3H_6, *изо*-C_4H_{10} и бутилены разделяются неполностью; II необратимо адсорбируют CO_2, остальные компоненты разделяются. Б. Анваер

71903. Разделение и открытие ванадия, молибдена и титана методом капиллярной хроматографии. Черный (Dělení a důkaz vanadu, molybdenu, titanu kapilární chromatografií. Černý P.), Chem. listy, 1956, 50, № 12, 2026—2028 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 2, 613—615 (нем.; рез. русск.)

Метод использован для совместного открытия V, Mo и Ti в присутствии Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Zr^{4+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, $PtCl_6^{2-}$, $AuCl_4^-$, Pd^{2+}, Ce^{4+} и WO_4^{2-}. Ионы Mn^{2+} при большой конц-ии мешают открытию Ti, Bi^{3+} мешает открытию Mo. Метод успешно применен для анализа сталей (содержащих 0,15—2% Mo, V), сплавов и руд. Vlastimil Růžička

71904. Новые аналитические методы. Николич (Nove analitičke metode. Nikolić Kosta), Архив фармац., 1956, 6, № 5, 215—231 (хорв.)

Обзор по теории и практике потенциометрич. (библ. 37 назв.) и кондуктометрич. (библ. 17 назв.) титрований. Н. Туркевич

71905. Развитие полярографического анализа неорганических веществ. Пятницкий И. В., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 6, 668—678

Обзор за 1954—1956 гг. Библ. 183 назв.

71906. Амперометрическое и потенциометрическое титрование меди и свинца этилендиаминтетраацетатом. Танака, Кадама, Сасаки, Сугино (エチレンジアミン四酢酸塩による銅および鉛の電流滴定および定電流電位差滴定について. 田中 信 行，兒玉睦夫，佐々木[illegible]，杉野美惠子)，分析化學， Бунсэки кагаку, Japan Analyst., 1957, 6, № 2, 86—91 (японск., рез. англ.)

Амперометрическое или потенциометрич. титрование Cu (2+) и Pb (2+) проводится этилендиаминтетраацетатом в буферном р-ре, содержащем 0,01% желатины, при pH 4,2 с применением капельного Hg-электрода. Титрование ведут при —0,12 *в* для Cu (2+) и при —0,60 *в* для Pb (2+). Точные результаты получаются при конц-ии определяемых элементов $5 \cdot 10^{-4} — 1 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*. При потенциометрич. титровании при постоянной силе тока применяется насыщ. к. э. как электрод сравнения. Содержание Cu (2+) или Pb (2+) C (в *моль/л*) определяется по ф-ле: $C = [(i_a - i_r)/k][(V + v)/V](cv/V)$, где V — начальный объем р-ра перед титрованием в *мл*; v — объем в *мл*, достигаемый р-ром перед тем, как индикаторный электрод достигнет указанного выше потенциала; i_a — практич. константа тока, выраженная в μ*а*; i_r — остаточный ток в μ*а* при потенциале, соответствующем конечной точке титрования; k — чувствительность, выраженная в μ*а/моль/л*; c — конц-ия титрующего р-ра в *моль/л*. Д. Васкевич

71907. Кулометрия. Исибаси, Сайто (クーロメトリー. (電量分析法). 石橋雅義, 齋藤[illegible])，化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 3, 2—5 (японск.)

Обзор за 1955 г. Библ. 37 назв.

71908. Исследование в области пламенного спектрального анализа. V. Определение марганца. VI. Определение стронция. VII. Определение хрома. Икэда (Studies on the flame spectrochemical analysis. V. Determination of manganese. VI. Determination of strontium. VII. Determination of chromium. Ikeda Shigerô), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, A8, № 6, 449—456; 457—462; 463—470 (англ.)

V. Образец железо-марганцевой стали весом 0,1 *г* растворяют в 20 *мл* HCl (1 : 1) с добавкой HNO_3 и доводят объем водой до 50 *мл*. Затем спектрально определяют конц-ию Mn в р-ре по линии Mn 4034 А в водородном пламени. Наилучшее соотношение горючей смеси: 1,6 *кг/см*² O_2 и 0,25 *кг/см*² H_2. Интенсивность (*I*) регистрируют спектрофотометром Бекмана при ширине щели 0,02 *мм*. При построении градуировочного графика учитывают фон. Исследовано влияние различных к-т и металлов на *I* линии Mn 4034 А. Установлено, что HNO_3, H_2SO_4 и особенно H_3PO_4 уменьшают *I* линии до тех пор, пока отношения мол. конц-ий соответствующих к-т и Sr не достигнут значений 2 : 1, 1 : 1 и 2 : 3. При дальнейшем добавлении к-т влияние их прекращается. Найдено, что CH_3COOH, $HClO_4$ и CH_3OH усиливают *I*. Щел. и щел.-зем. элементы также увеличивают *I*, а Fe, Al, Cr, Cu и Ni в некотором интервале конц-ий почти не влияют на *I* линии Mn. Градуировочные графики строят по синтетич. эталонам в интервале от 10 до 100 γ Mn в 1 *мл* р-ра. Ошибка анализа ~ 8%.

VI. 1 *г* сухого порошка известняка или ракушечника растворяют в 10 *мл* HCl (1 : 1) и доводят объем водой до 100 *мл*. Содержание Sr в интервале от 20 до 100 γ/*мл* определяют по интенсивности (*I*) линии

ХИМ

4607 А при учете фона. Для анализа применяют спектрофотометр Бекмана с шириной щели 0,02 *мм*. Наилучшее соотношение горючей смеси в пламени: 0,2 *кг/см*^{2} H_2 и 1,5 *кг/см*^{2} O_2. Воспроизводимость результатов хорошая. Можно проводить анализ по измерению *I* головы полосы SrO 6810 А при ширине щели 0,1 *мм*. Исследовано влияние к-т и металлов на *I* линии 4607 А. К-ты HNO_3, H_2SO_4 и H_3PO_4 снижают *I* линии до тех пор, пока мол. отношения этих к-т и Sr не будут выше 2 : 1, 1 : 1 и 2 : 3 соответственно. Предполагают, что это связано с образованием соединений в пламени. Добавление $HClO_4$, CH_3COOH, щел. металлов и Ва увеличивает, а внесение Mg, Fe, Ca, Al, Mn и Cr уменьшает *I*. Б. Львов

VII. Предложен метод определения Cr в хромистых сталях и шлаках. Навеску 0,5 *г* пробы растворяют в 10 *мл* царской водки и 5 *мл* $HClO_4$. Р-р выпаривают для удаления избытка $HClO_4$, разбавляют водой, фильтруют и доводят до 100 *мл*. Измерения интенсивности излучения (ИИ) Cr производят при 425,0 *мμ* на спектрофотометре Бекмана (модель DU) с приставкой 9200. Давление H_2 0,21 *кг/см*^{2}, O_2 1,13 *кг/см*^{2}. Эталонный р-р (1 *мг/мл* Cr) готовят растворением чистого Cr в перегнанной HCl с добавлением небольшого кол-ва H_2O_2. Установлено, что при выбранных условиях ИИ Cr не зависит от конц-ии HCl и HNO_3. Увеличение конц-ии H_2SO_4 и H_3PO_4 понижает ИИ Cr. При мол. соотношении Cr : SO_4 = 1 : 1 ИИ Cr меняется незначительно; при конц-ии $H_3PO_4 \geqslant 200$ γ/*мл* ИИ Cr становится стабильной и не зависит от конц-ии. Увеличение кол-ва $HClO_4$ вызывает рост ИИ Cr. Влияния валентного состояния Cr в р-ре на ИИ не обнаружено. Присутствие Na, K, Li увеличивает, а Mg, Ca, Sr, Ba уменьшает ИИ Cr. Co, Cu, Al оказывают ощутимое влияние лишь при конц-иях порядка 500 γ/*мл* и выше. Fe и Mn изменяют ИИ хрома. Взаимное влияние Cr и Ca объясняют наличием хим. зависимости между ними. Наблюдается хорошее совпадение полученных результатов с данными хим. анализа. Продолжительность анализа одной пробы 10 мин. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 19531. Л. Капорский

71909. Подавление влияющих излучений в пламенной фотометрии путем образования внутрикомплексных соединений. Виртшафтер (Suppression of radiation interference in flame photometry by protective chelation. Wirtschafter Jonathan D.), Science, 1957, **125**, № 3248, 603—604 (англ.)

Рекомендуется этилендиаминтетрауксусная к-та (**I**) как комплексообразующее в-во для подавления влияния посторонних ионов, присутствующих в р-ре при определении Ca и Mg в геологич. и биологич. пробах. Добавление 5000 γ указанного реактива и 6000 γ KOH исключает влияние ионов SO_4, NO_3, Mg и значительно уменьшает влияние иона PO_4. Исследуется возможность употребления **I** в сочетании с внутренним стандартом для колич. определения Ca и других катионов в биологич. пробах. Л. Капорский

71910. Спектральный метод количественного определения следов элементов в почвах, удобрениях и в биологических материалах. Шаррер, Юдель (Ein spektrochemisches Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung von Spurenelementen in Böden, Düngemitteln und biologischem Material. Scharrer K., Judel G. K.), Z. analyt. Chem., 1957, **156**, № 5, 340—352 (нем.)

Для определения содержания следов элементов в почвах 1 *г* пробы озоляют в колбе Кьельдаля на песчаной бане с 2—3 *мл* HNO_3 и 3 *мл* $HClO_4$. Для отделения SiO_2 остаток обрабатывают 15 *мл* плавиковой к-ты, растворяют при кипячении с 10%-ным р-ром HCl и объем доводят водой до 100 *мл*. Для анализа легкорастворимой части в-в 5—20 *г* пробы экстрагируют 10-кратным кол-вом р-рителя и почву отфильтровывают. При подготовке биологич. проб 5 *г* пробы озоляют на песчаной бане со смесью 2 *мл* H_2SO_4, 5 *мл* $HClO_4$ и 40 *мл* HNO_3. Объем р-ра доводят водой до 100 *мл*. Из полученных р-ров отделяют макроэлементы по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 43176). Значительные кол-ва Fe определяют, нейтрализуя 1—10 *мл* р-ра 0,1—10 н. р-ром NaOH в присутствии фенолфталеина, прибавляют 2 *мл* 5—6%-ной H_2SO_4 и 1 *мл* 1%-ного р-ра α,α'-дипиридила в 0,01 н. HCl, доводят объем р-ра водой до 25 *мл* и определяют Fe в пределах конц-ий 20—150 γ фотометром ELKO II с фильтром S 49. Спектры возбуждают в разряде дуги между графитовыми электродами, нижний электрод диам. 3 *мм*, верхний 5 *мм*, сила тока 9 *а* и межэлектродный промежуток 12 *мм*. Кратер анода глубиной 12 *мм* и диам. 2 *мм* заполняют смесью озоленного хлороформного экстракта с угольным порошком в отношении 1 : 3. Предварительный обжиг 12—20 сек. при 5 *а*, экспозиция при 9 *а* 30 сек. Применяют большой кварцевый спектрограф с промежуточным изображением и шириной щели 0,02 *мм*. Спектры фотографируют через вращающийся сектор. Градуировочные графики строят в координатах $\lg I_{ан}/I_{ср}$, $\lg C$ с учетом фона. Графики, построенные по синтетич. эталонам или по образцам, анализированным химически, хорошо совпадают. Определяют следующие элементы: Ag, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V и Zn. Для получения линий сравнения вводят в пробу Fe, а для определения цинка — Cd. Средняя ошибка анализа ±5%. Подробно описаны методы приготовления и очистки реактивов.

71911. К вопросу об ускоренном спектральном анализе стальных изделий. Гингер, Опель (Zur Frage der spektralanalytischen Schnellprüfung von Stahlerzeugnissen. Gienger K., Opel P.), Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer, 1957, № 47, 124—126 (нем.)

Изучено влияние воздействия дуги на структуру стальных изделий при визуальном определении их состава на стилоскопе. Среднюю часть отрезка трубы длиной 120 *мм* из легированной (ЛС) или нелегированной (НЛС) стали подвергали воздействию дуги в течение 10 сек. Металлографич. исследование охлажденных образцов показало: а) ширина зон нагрева не является характерной ни для ЛС, ни для НЛС; б) глубина зон нагрева у ЛС по сравнению с НЛС увеличена; в) как ЛС, так и НЛС дают трещины в области воздействия дуги, число которых увеличивается у НЛС с ростом содержания углерода, а у ЛС — с увеличением кол-ва легирующих в-в; г) глубина трещин у НЛС лежит в пределах 0,01—0,03 *мм*, а у ЛС доходит до 0,12 *мм*; д) зоны нагрева имеют структуру мартенсита или переходные структуры. Наблюдаемые трещины имеют характер деформаций, возникающих от напряжения. Статья иллюстрирована 10 рисунками. Т. Гуревич

71912. Люминесцентный метод определения малых количеств масла в [азотной] кислоте. Кричмар С. И., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 3, 328

Люминесцентный метод анализа применен для определения масла в разб. HNO_3. 5 *мл* HNO_3 разбавляют водой, предварительно обработанной CCl_4 для удаления люминесцирующих примесей, дважды экстрагируют четыреххлористым углеродом порциями по 5 *мл*, экстракт сливают в кювету и определяют кол-во масла методом стандартных серий по интенсивности люминесценции экстракта после освещения его ртутно-кварцевой лампой ПРК-4, снабженной светофильтром из увиолевого стекла и жидкостным фильтром из 3%-ного р-ра K_2CrO_4. Эталоны для построения калибровочных кривых (0—10 и 0—50 *мг*

ХИМ

масла в 1 *л*) готовят из масла, полученного по следующей методике: 10—12 колец Рашига из насадки абсорбционной колонны обрабатывают в течение нескольких часов при помощи 250 *мл* CCl_4, р-р фильтруют, выпаривают и оставшееся масло высушивают при 80°. Результаты определения весьма непостоянны; ошибка колеблется в пределах 0—50%. Р. Моторкина

71913. **Изучение аналитического применения измерения отражательной способности. V. Зависимость между величиной отражения и количеством красителя, нанесенного на фильтровальную бумагу. Ямагути, Фукусима, Ито** (分光反射率測定の分析的應用に關する研究. 第5報. 沪紙上色素斑點の 分光反射率と色素量の關係について. 山口一孝, 福島清吾, 伊藤みよ子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 5, 556—559 (японск.; рез. англ.)

Изучена зависимость между минимумом отражения *R* (в %, и конц-ией *C* (в *мг* на 100 *мл*) пищевого красителя, нанесенного на фильтровальную бумагу. График в координатах (2—*R*), $\sqrt{c}$ прямолинеен для определенной области конц-ий красителя. Аналогичная зависимость найдена также между *R* фильтровальной бумаги, на которую нанесен р-р красителя, и кол-вом красителя в пятне. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 15934. В. Уфимцев

71914. **Радиоактивационный анализ. Исибаси, Кусака** (放射化分析. 石橋雅義, 日下譲), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 2, 5—8 (японск.)

Обзор за 1955 г. Библ. 8 назв.

71915. **Новый метод исследования химического состава в микрообъеме сплава. Боровский И. Б., Ильин Н. П.** (Eine neue Methode zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung in Mikrovolumina einer Legierung. Borowski J. B., Iljin N. P.), Exptl. Techn. Phys., 1957, **5**, № 1, 36—39 (нем.)

Перевод с русск. См. РЖХим, 1956, 68651.

71916. **Индикаторная бумага для обнаружения ионов. Хеммелер** (Le carte reattive sulla ricerca ionica. Hemmeler A.), Chimica, 1956, **32**, № 12, 515 (итал.)

Популярная статья, посвященная идентификации анионов и катионов на индикаторных бумагах. Н. Туркевич

71917 К. **Практическое руководство по неорганическому анализу. Изд. 2-е перераб. и доп. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И.** Перев. с англ. М., Госхимиздат, 1957, 1016 стр., илл., 46 р. 50 к.

71918 К. **Качественный неорганический полумикроанализ. Холнесс** (Advanced inorganic qualitative analysis by semi-micromethods. Holness Harry), London, Pitman, 1957, X, 235 pp., ill., 35 sh. (англ.)

71919 К. **Практическое руководство по количественному анализу. Лукс** (Manual práctico de análisis químico cuantitativo. Lux Herman. Madrid, Ed. Alhambra, 1955, 218 p., 55,00 ptas) (исп.)

71920 К. **Объемный анализ. Изд. перераб. и доп. Фаулс** (Volumetric analysis. Rev. and enlarg. ed. Fowles George. London, Bell, 1957, III, 235 pp., ill., 12 sh. 6 d.) (англ.)

71921 Д. **Применение йодной кислоты для количественного определения и разделения элементов. Цзэн Юнь-э.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

См. также: Сушка сублимацией 24155Бх. Хроматографич. методы анализа 71284—71288, 72535; 24086Бх. Электрохимич. методы анализа: полярография 71258, 71259; электрофорез 71289, 71290. Спектральные методы анализа 72502; 24154Бх. Радиохимические методы анализа 72489.

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

71922. **Выделение изотопа цезия методом ионообменной хроматографии. Предварительное изучение определения цезия в морской воде. Ямагата** (イオン交換クロマトグラフ法による微量のセシウムの離分海水中のセシウム定量の前提として. 山縣登), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 4, 513—517 (японск.)

71923. **Прямое полярографическое определение меди в сырье и продуктах Борского рудника. Шушич, Максимович** (Директно поларографско одређивање бакра у сировинама и продуктима Борског рудника. Шушић Миленко А., Максимовић Зоран Б.), Гласник Хем. друштва, 1956, **21**, № 3, 165—170 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Определение Cu в сырье и продуктах Борского рудника (руда, порода, Cu-концентрат, шлак) основано на восстановлении Fe^{3+} аскорбиновой к-той (I) и непосредственном полярографировании Cu^{2+} при конц-иях $1 \cdot 10^{-6}$—$3 \cdot 10^{-4}$ *г/мл*. Анализируемую пробу растворяют в HNO_3 с прибавлением H_2SO_4 и HCl. Р-р вместе с нерастворимым остатком (силикаты, Al_2O_3) выпаривают до появления паров SO_3, переносят в мерную колбу и дополняют водой до метки. К порции полученного р-ра прибавляют I (до конц-ии 0,5 *М*) и pH р-ра устанавливают аммиаком на уровне pH 4. Затем несколькими каплями H_2SO_4 pH р-ра доводят до ~2, к р-ру прибавляют 1—2 капли 1%-ного р-ра желатины, удаляют O_2 пропусканием индифферентного газа и полярографируют. Для одновременного определения Fe^{3+} измеряют диффузионный ток при постоянном потенциале 0,1 *в* до и после прибавления стандарта в присутствии 0,5 *М* $Al_2(SO_4)_3$ и 0,01% желатины. Затем прибавляют I для восстановления Fe^{3+} и устанавливают диффузионный ток на нуле. При $1 \cdot 10^{-4}$ *г* Fe^{3+} в 1 *мл* погрешность метода 1%. Н. Т.

71924. **Специфическая цветная реакция пирогаллолсульфонфталеина и его дибромпроизводного с катионами серебра. Водак, Лемингер** (Specifická barevná reakce pyrogallolsulfonftaleinu a jeho dibromderivátu se stříbrnými kationty. Vodák Z., Leminger O.), Chem. listy, 1956, **50**, № 12, 2028—2029 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 1050—1052 (нем.; рез. русск.)

Катионы Ag^+ с пирогаллолсульфонфталеином (I) или его дибромпроизводным (II) дают золотисто-желтое окрашивание в отличие от многих других катионов, дающих синее или красное окрашивание. Эта р-ция, производимая в аммиачной среде в пробирке или (что лучше) на фильтровальной бумаге, обладает большой чувствительностью. Лишь Au дает аналогичную р-цию, но его отличают от Ag с помощью гидросульфита Na, который вызывает почернение пятен Ag, или с помощью $SnCl_2$, которое окрашивает пятно Au в багровый цвет. Присутствие в небольшом кол-ве многих других катионов лишь понижает чувствительность р-ции. Мешающее влияние некоторых катионов, за исключением Mn^{2+}, V, Fe^{3+}, Al^{3+}, Sn^{2+}, SbO^{2+}, As(5+), Pt^{4+}, можно устранить комплексоном III. На основе р-ции Ag^+ с I и II можно идентифицировать и сами реактивы. Karel Mayer

71925. **Определение малых количеств алюминия в стали. II. Нейбергер, Шёфман** (Bestimmung

ХИМ

kleiner Aluminiumgehalte im Stahl. II. Neuberger Alfred, Schöffmann Ernst), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, **28**, № 2, 65—66 (нем.)

Навеску растворяют при умеренном нагревании в 45 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и 50 *мл* воды. Перед окончанием процесса растворения реакционную смесь нагревают до кипения, добавляют 2 *мл* р-ра $FeCl_3$ (50 *мг/мл* Fe), нейтрализуют аммиаком (1 : 4) до появления неисчезающего желтого осадка, быстро нагревают до кипения и в 2 приема добавляют 75 *мл* 0,2 н. NH_4OH. При непрерывном помешивании р-р осторожно сливают с осадка, последний растворяют при нагревании в 15 *мл* смеси 2 ч. HCl (уд. в. 1,19) и 1 ч. HNO_3 (уд. в. 1,4) и разбавляют до 100 *мл*, 10 *мл* полученного р-ра помещают в Pt-чашку, содержащую 20 *мл* горячего р-ра NaOH (250 *г* NaOH в 1 *л*) и 5 *мл* 3%-ной H_2O_2, кипятят 5 мин., фильтруют, 25 *мл* фильтрата помещают в 100-*мл* колбу, добавляют 3 *мл* HCl (уд. в. 1,12) и фотометрируют. Аналогичным образом готовят холостой р-р. Расчет ведут по ф-ле $A(E_n - E_x) \cdot 0{,}0872/5$, где A — содержание Al в %, E_n — экстинкция пробы, E_x — экстинкция холостого р-ра. Часть I см. РЖХим, 1956, 25984. Ю. Б.

71926. Аналитическая химия нептуния. Алимарин И. П., Золотов Ю. А., Успехи химии, 1957, **26**, № 6, 625—639

Обзор. Библ. 65 назв.

71927. Определение малых количеств германия. Сенегачкин, Коста (Determination of germanium in low concentrations. Senegačnik M., Kosta L.), Repts «J. Stefan» Inst., 1955, **2**, 15—19 (англ.)

Методы определения Ge при помощи окисленного гематоксилина и фенилфлуорона проверены при анализе синтетич. смесей, содержащих ZnO, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Pb(NO_3)_2$, и Zn-концентратов. Установлено, что фенилфлуороновый метод более надежен. Проведено также сравнение методов дистилляции и экстракции для выделения Ge из Zn-концентратов. Установлено, что метод дистилляции более точен, в то время как метод экстракции более быстр и не требует спец. аппаратуры. Метод отделения Ge экстрагированием $GeCl_4$ четыреххлористым углеродом применен к Zn-концентратам впервые и заключается в следующем. 0,2—0,5 *г* образца, предварительно прокаленного 1 час при 650° и 20—30 мин. при 800—900° в фарфоровом тигле, помещают в делительную воронку, смывая тигель хлорной к-той и водой, добавляют 4 объема HCl (уд. в. 1,18), закрывают, перемешивают периодически в течение 1 часа для растворения образца, добавляют 10—15 *мл* CCl_4, встряхивают 2—3 мин., отделяют слой CCl_4 и повторяют экстрагирование еще раз с 10 *мл* CCl_4. Соединенные экстракты, промытые конц. HCl, переносят во 2-ю делительную воронку, содержащую 15 *мл* воды, встряхивают 2—3 мин., сливают водн. слой, разбавляют до 25 *мл*, отбирают аликвотную порцию и фотометрируют. Р. Моторкина

71928. Определение следов свинца в органических веществах (визуальный дитизоновый метод смешанных окрасок). Нейман (Bestimmung von Bleispuren in organischen Stoffen. (Visuelles Mischfarbenverfahren mit Dithizon). Neumann Fritz), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 5, 340—349 (нем.)

Улучшен дитизоновый метод визуального колориметрирования следов Pb. Навеску ~ 1 *г* порошкообразного органич. в-ва пропитывают 10%-ным р-ром $Mg(NO_3)_2$ в CH_3OH, высушивают и сжигают при 400—500°, золу смачивают азотной к-той (уд. в. 1,40), нагревают и растворяют в нескольких *мл* 1,5 н. HCl. Fe^{3+} восстанавливают до Fe^{2+} кристаллич. $NH_2OH \cdot HCl$, охлаждают, разбавляют в цилиндре 1,5 н. р-ром HCl до 10 *мл*, водой — до 30 *мл*, добавляют 10 *мл* р-ра цитрата Na + KCN + NH_4OH (200 *г* цитрата Na, 10 *г* KCN и 250 *мл* 25%-ного NH_4OH в 1 *л* р-ра) и 5 *мл* (10, 15 и 20 *мл*) хлороформного р-ра дитизона (1 *мг* в 100 *мл* $CHCl_3$), сильно встряхивают 0,5—1 мин. и окраску слоя $CHCl_3$ сравнивают с окраской стандартных р-ров Pb (описан способ приготовления). Ошибка определения ~ 0,1 *мг* Pb. Определению не мешают щел.-зем. элементы и Zn. В присутствии Bi р-р несколько раз экстрагируют по 3 *мл* CCl_4 до постоянной зеленой окраски и промывают хлороформом. Экстракт отбрасывают, водн. р-р, освобожденный от Bi, переносят в цилиндр, добавляют 9,9 *мл* 1,9 HCl и далее продолжают как описано выше. Приведена методика мокрого сожжения органич. в-ва в колбе Кьельдаля. Л. Горин

71929. Радиометрическое определение свинца с использованием таллия-204. Исимори, Такасима (タリウム 204 を用いる鉛の放射分析，石森富太郎，高島良正），分析化學， Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, **6**, № 3, 175—176 (японск.)

71930. Методы определения циркония. Ван Ли-жэнь (鋯的分析法. 王立人），化學世界， Хуасюэ шицзе, 1957, № 3, 118—121 (кит.)

Обзор. Библ. 12 назв. Сун Ин-чжу

71931. Быстрые методы определения ванадия в железной руде. Цзян Фэн-лян (鉄礦石中 釩的快速測定蔣鳳亮），化學世界， Хуатюэ шицзе, 1957, № 3, 111—112 (кит.)

Обзор. Библ. 6 назв. Сун Ин-чжу

71932. Спектрографическое определение примеси тантала в пятиокиси ниобия. Тарасевич Н. И., Железнова А. А., Семененко К. А., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон. физ., химии, 1957, № 1, 156—158

Описана методика определения Ta в пятиокиси ниобия в пределах конц-ий от 0,3 до 1,5% при возбуждении спектра в дуговом разряде переменного тока. Пробу помещают в нижний угольный электрод, имеющий на конце кольцевое отверстие глубиной 3 *мм* и утонение в виде шейки ниже кольцевого отверстия. Спектры фотографируют на большом спектрографе КС-55 с кварцевой оптикой при ширине щели 0,01 *мм*, силе тока 6 *а*, обжиге 30 сек. и экспозиции 40 сек.; пластинки «спектральные» тип I. Градуировочные графики строят в координатах ΔS, $\lg C$ по линиям Ta 2714,674 — Nb 2714,198 A. Эталоны изготовляют из пятиокиси, полученной прокаливанием металлич. Nb при 850°. Ta вводят в пятиокись в виде р-ра в смеси HNO_3 и HF. К-ты нейтрализуют NH_3, выпаривают, смесь прокаливают при 850° и измельчают. Ошибка для миним. конц-ии ±12%. Г. Кибисов

71933. Развитие химических методов определения урана. Стил (The development of methods for the chemical determination of uranium. Steele C. W.), J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 1956, **57**, № 4, 144—152 (англ.)

Обзор хим. методов определения U, применяемых в Государственной металлургич. лаборатории США. Л. Сазонов

71934. Определение микроколичеств урана методом радиоактивационного анализа. Хамагути (放射化分析による微量ウランの定量. 浜口博），分析化學， Бунсэки кагаку, Japan Analyt, 1957, **6**, № 4, 256—260 (японск.)

71935. Технический анализ. Эрншоу (Analysis for industry. Earnshaw M. R.), Industr. Chemist, 1957, **33**, № 387, 253—255 (англ.)

Обзор методов определения CO_2. Библ. 39 назв. Ф. Судаков

71936. Определение окиси углерода в воздухе. Раньо, Синирамед (La determinazione dell'-

XUM

ossido di carbonio nell'aria. Ragno A., Siniramed C.), Riv. combust., 1957, **11**, № 3, 178—194 (итал.)

Обзорный доклад, прочитанный на конференции по методам изучения загрязнений атмосферы продуктами горения, состоявшейся 19—21 февраля 1957 г. Библ. 30 назв. Н. Туркевич

71937. Фотометрическое определение окиси углерода в воздухе. Чуханду (Photometrische Bestimmung von Kohlenmonoxyd in der Luft. Ciuhandu Gheorghe), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 5, 321—327 (нем.)

Описан метод, основанный на поглощении CO щел. р-ром Ag-производного *n*-сульфамида бензойной к-ты с восстановлением Ag^+ до металлич. Ag, образующего устойчивый золь. В колбу Эрленмейера емк. 100 *мл*, закрытую резиновой пробкой с двумя трубками, одна из которых соединена с промывалкой с 20% NaOH, а другая снабжена резиновой трубкой с краном, наливают воду и укрепляют в перевернутом положении. Открыванием крана из колбы выливают воду и засасывают исследуемый воздух, который выдерживают 1 час при 18—20°. Затем через трубку в промывалку при помощи узкой пипетки добавляют 10 *мл* реактива (1 объем 0,1 *M* р-ра *n*-сульфамида бензойнокислого Na, 1 объем 0,1 *M* $AgNO_3$ и 0,5 объема 1 н. NaOH), периодически встряхивают и через 12 час. полученный золь Ag фотометрируют (светофильтр S 42) или колориметрируют по соответствующей стандартной шкале. Экстинкция золя Ag пропорциональна конц-ии CO при 0,001—0,5% CO. Л. Горин

71938. Открытие нитритов и нитратов, в частности при их совместном присутствии, в очень разбавленных растворах. Стенсма (Het aantonen van nitrieten en nitraten, afzonderlijk en naast elkaar, in zeer verdunde oplossingen. Steensma F. O.), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 10, 110—111 (гол.)

Бензидин (I) в форме р-ра в CH_3COOH (100 *мг* I в 5 *мл* CH_3COOH) дает с NO_2^- красное, оранжевое или желтое окрашивание в зависимости от кол-ва NO_2^-. Открываемый минимум 0,0002 *мг/мл* NO_2^-. Не мешают Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, CO^{2+}, NH_4^+, F^-, Cl^-, Br^-, J^-, ClO_3^-, NO_3^-, BO_3^{3-}, а также анионы уксусной, муравьиной, янтарной, лимонной и винной к-т. Сильно кислые р-ры следует нейтрализовать. Для открытия NO_3^- 4 *мл* пробы кипятят с 1 *мл* 1 н. NaOH и Zn в течение нескольких мин. и фильтруют. Фильтрат подкисляют уксусной к-той (1 *мл*) и обрабатывают р-ром I. При совместном присутствии NO_3^- и NO_2^- удаляют NO_2^- действием солянокислого р-ра мочевины. Избыток мочевины не влияет на р-цию с I. Восстановление с помощью Al, Mg или $LiAlH_4$ не дает удовлетворительных результатов. При определении NO_2^- мешают Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, BrO_3^{3-}, JO_3^- и CrO_4^{2-}. Н. Туркевич

71939. Определение сульфохлорида фосфора в воздухе. Кратохвил, Лангнер (Stanovení sulfochloridu fosforečného v ovzduší. Kratochvíl Václav, Langner Jaroslav), Pracovní lékař., 1957, **9**, № 1, 54—56 (чешск.; рез. русск., англ.)

Определение $PSCl_3$ основано на гидролизе $PSCl_3$ в NaOH по р-ции: $PSCl_3 + 8NaOH = 3NaCl + Na_2S + Na_3PO_4 + 4H_2O$, и на последующем окислении образующегося Na_2S с помощью $KMnO_4$ и фотометрировании ионов PO_4^{3-} (Roth H., Mikrochemie, 1944, **31**, 290). 2—10 *л* (0,1—2,0 *мг* в-ва в 1 *л*) исследуемого воздуха пропускают со скоростью 40—50 *мл/мин*, через 2 промывные колбы (емк. 20 *мл*), наполненные по 10 *мл* 2 н. NaOH и нагретые до 50—60° с помощью электрич. спирали. Р-ры из обеих колб соединяют, прибавляют 5 *мл* 1 н. $KMnO_4$, выдерживают 10 мин. при 50—60°, прибавляют 5 *мл* 10 н. H_2SO_4 и перемешивают на водяной бане в течение 30 мин., а затем в кипящей воде ~ 15 мин. Избыток $KMnO_4$ и осадок $MnO_2 \cdot xH_2O$ удаляют прибавлением по каплям 1 н. $(COOH)_2$ до полного обесцвечивания р-ра. Избыток $(COOH)_2$ удаляют прибавлением 1 капли $KMnO_4$. Р-р охлаждают до 20° и разбавляют водой до 100 *мл*. К 25 *мл* полученного р-ра прибавляют 4 *мл* р-ра $(NH_2)_2MoO_4$ (100 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ смешивают с 100 *мл* 10 н. H_2SO_4), 0,5 *мл* р-ра метола (0,50 *г* препарата растворяют в 195 *мл* 15%-ного р-ра $NaHSO_3$ и 5 *мл* 20%-ного р-ра Na_2SO_3) и воду до 50 *мл*. Смесь выдерживают 1 час на водяной бане при 37—40°. После охлаждения до 20° и через 2 часа после добавления реагентов измеряют интенсивность синего окрашивания р-ра при 7200 А. Калибровочную кривую строят по стандартным р-рам KH_2PO_4 (0,02 *мг* P в 1 *мл*). Закон Бера соблюдается до конц-ии 0,14 *мг* P в 50 *мл*. Н. Туркевич

71940. Определение кислорода физическими методами. Гемперле (Analysa O_2 fysikálními methodami. Gemperle Antonín), Elektrotechn. obzor, 1957, **46**, № 1, 42—48 (чешск.; рез. англ., франц., нем.)

Обзор методов определения O_2 в газах. Особенно подробно описаны магнитные методы. Библ. 10 назв. Н. Туркевич

71941. Спектрофотометрическое определение кислорода. Каувенберге, Клерк (De colorimetrische bepaling van zuurstof bij middel van de spectrofotometer. Cauwenberghe H. van, Clerck J. de), Internat. tijdschr. brouw. en mout., 1956—1957, **16**, № 2, 66—71 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

Модифицирован ранее описанный метод (Rothchild H., Stone I., J. Inst. Brewing, 1938, **44**, 425) для спектрофотометрич. определения O_2, растворенного в различных столовых напитках. К анализируемой пробе, находящейся в кювете спектрофотометра (диам. 20 *мм*, объем 30—35 *мл*), прибавляют небольшое кол-во 1%-ного р-ра индигосульфоната, обесцвеченного гидросульфитом Na, и после 1-часовой выдержки измеряют оптич. плотность р-ра при 600 *мμ* и 20—25°. Перемешивание жидкости в кювете производят с помощью находящегося в кювете стеклянного шарика. Погрешность метода ~ 5%. Приведены результаты анализа пива и сусла. Н. Туркевич

71942. Определение кислорода в титане методами бромирования. Каванэ, Такахаси (金属チタン中の酸素分析法. ミクロ臭素法. 河根誠, 高橋満直), 化學の領域, Кагаку но рёики, J. Japan. Chem., 1957, **11**, № 43, 41—48 (японск.)

Обзор. Библ. 23 назв.

71943. Титриметрический метод определения содержания серы в коксе при помощи хромата бария. Мао Ань-дин (鉻酸鋇容量法測定煤焦總硫分毛安定), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, **12**, № 5, 215—216 (кит.)

71944. Определение сернистых соединений в загрязненной атмосфере. Фузароли, Фоски (Determinazione dei composti solforati nell'atmosfera inquinata. Fusaroli A., Foschi A.), Riv. combust., 1957, **11**, № 3, 167—177 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обзорный доклад на конференции по методам изучения загрязнений атмосферы продуктами горения, состоявшейся 19—21 февраля 1957 г. в г. Аоста. Н. Туркевич

71945. Обзор методов определения сернистого газа в загрязненной атмосфере. Боттилья, Синирамед (Rassegna di metodi per la determinazione della SO_2 come inquinante dell'atmosfera. Bottiglia

XUM

T., Siniramed C.), Riv. combust., 1957, **11**, № 3, 195—208 (итал.)

Обзорный доклад (см. предыд. реф.). Библ. 35 назв. Н. Туркевич

71946. Фиксация двуокиси серы в форме сульфитного комплекса двухвалентной ртути и последующее фотометрическое определение. Уэст, Гейк (Fixation of sulfur dioxide as disulfitomercurate (II) and subsequent colorimetric estimation. West Philip W., Gaeke G. C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 1816—1819 (англ.)

Присутствующую в атмосфере SO_2 улавливают пропусканием воздуха (0,0054 *м³/мин*) через 0,1 *M* $Na_2[HgCl_4]$ (27,2 *г* $HgCl_2$ и 11,7 *г* NaCl растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*). Образующийся $[Hg(SO_3)_2]^{2-}$ при взаимодействии со смесью хлоргидрата *n*-розанилина (I) с HCl (4 *мл* 1%-ного р-ра I и 6 *мл* конц. HCl смешивают и разбавляют до 100 *мл*) и CH_2O (5 *мл* 40%-ного CH_2O разбавляют до 1 *л*) дает продукт красно-фиолетового цвета, пригодный для фотометрирования. 38,2 *л* воздуха пропускают через 10 *мл* поглотительного р-ра в барботере, к 10 *мл* полученного р-ра добавляют 1,0 *мл* смеси I с HCl и 1 *мл* р-ра CH_2O и через 20—30 мин. фотометрируют, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь реактивов. Интенсивность окраски не зависит от т-ры и устойчива в течение нескольких часов. В качестве стандартного р-ра употребляют р-р Na_2SO_3. При указанном кол-ве пропущенного воздуха 1 γ SO_2 эквивалентен 0,000001%-ному содержанию SO_2 в воздухе. Закон Бера соблюдается при $\leqslant$ 25 γ SO_2 на 10 *мл*; $\geqslant$ 0,0002% NO_2 мешает. Т. Леви

71947. Методы определения теллура. Мамия (テルルの分析法. 間宮眞佐人), 分析化學. Бунсэки кагаку, Japan, Analyst, 1957, **6**, № 3, 190—193 (японск.)

Обзор. Библ. 81 назв.

71948. Амперометрическое титрование фтора в виде ThF_4. Д'Аморе, Фараоне (La titolazione amperometrica del fluoro come ThF_4. D'Amore Giovanni, Faraone Giovanni), Ann. chimica, 1957, **47**, № 2, 142—149 (итал.)

Амперометрическое титрование F^- производят при 25 ± 0,1° с помощью 0,002—0,05 н. $Th(NO_3)_4$ на фоне 0,1 *M* KNO_3 (—1,30 *в*, 0,02% желатины) или на фоне 0,1 *M* KCl (—1,40 *в*, 0,03% желатины). Перед титрованием удаляют воздух пропусканием электролитич. H_2 в течение 15 мин. При pH 1—7 результаты титрования постоянны. В присутствии (в скобках — кратные кол-ва ионов по отношению к F^-) Ca^{2+} (8), Mg^{2+} (5), Sr^{2+} (180), Ba^{2+} (260), ClO_4^- (700), Br^- (1600), J^- (2500) и SO_4^{2-} (7) погрешность определения $\leqslant$ 2%. Определению мешают Al^{3+}, Fe^{3+}, S^{2-}, $HAsO_4^{2-}$, $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{-2}, не мешают Na^+, K^+, Cl^- и NO_3^-. Н. Туркевич

71949. Методы определения небольших количеств паров и аэрозолей фтористого водорода и фторидов в воздухе промышленных предприятий и жилищ. Критическое сравнение наиболее важных методов. Билек, Полыдорова, Спурный (Metody na stanovení malých množství par a aerosolů fluorovodíku a fluoridů v ovzduší průmyslových závodů a sídlišť. Kritické srovnání nejdůležitějších metod. Bílek Pravoslav, Polydorová Marie, Spurný Květoslav), Pracovní lékař., 1957, **9**, № 1, 30—32 (чешск.; рез. русск., англ.)

Проверены 3 главных метода: 1) титрование 0,0025 н. р-ром $Th(NO_3)_4$ в присутствии ализаринсульфоната Na; 2) фотометрич. метод с применением окрашенного лака солей Al с гематоксилином и 3) полярографич. метод с восстановлением окрашенного комплекса солей Al с 2-окси-5-сульфобензолазорезорцином на капельном Hg-электроде. Установлена пригодность всех 3 методов для определения 5—30 γ фторидов; некоторые преимущества (избирательность и простота выполнения) имеет полярографич. метод. Н. Туркевич

71950. Прямое спектрофотометрическое определение небольших количеств хлоридов. Уэст, Колл (Direct spectrophotometric determination of small amounts of chloride. West Philip W., Coll Hans), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 1834—1838 (англ.)

Предложены 2 метода, основанные на спектрофотометрич. оценке хлоридного комплекса Fe(3+). 1. 20—30 *г* $Fe(ClO_4)_3$ промывают 70%-ной $HClO_4$ до бесцветной окраски кислотного слоя, кристаллы (~ 8 *г*) отжимают и растворяют в небольшом кол-ве воды и 1 *л* 70%-ной $HClO_4$. К 7,4 *мл* реактива добавляют 2,5 *мл* анализируемого р-ра ($\leqslant$ 50 γ/*мл* Cl^-) и разбавляют до 10 *мл*. Встряхивают и фотометрируют при 353 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь реактива с водой. Реактив следует защищать от влаги; определение ведут, защищая р-ры от света. 2. ~ 120 *г* очищ. соли растворяют в смеси 540 *мл* 60%-ной $HClO_4$ и 460 *мл* воды; к 4,9 *мл* реактива добавляют 5 *мл* анализируемого р-ра ($\leqslant$ 100 γ/*мл* Cl^-) и разбавляют до 10 *мл*. Регистрируют т-ру, измеряют оптич. плотность, вводят поправку на т-ру ($(T_0 - T) \cdot A_T \cdot 0{,}013$, где T_0 — т-ра, при которой была построена калибровочная кривая, A_T — оптич. плотность, измеренная при т-ре *T*). Защиты от влаги и света не требуется. При применении 1-го метода мешает Hg(2+), 2-го метода — SO_4^{2-} (при 50% SO_4^{2-} по отношению к Cl^- погрешность 3%). Т. Леви

71951. Определение суммарной цианистоводородной кислоты в ацетон-циангидрине. Сасуга (アセトンシアンヒドリン中の全青酸の定量方法. 貴家恕夫), 工業化學雜誌. Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 4, 504 (японск.)

71952. Методы определения влажности и их применение. Сиба (濕度の測定とその應用. 芝龜吉). 化學工業, Кагаку когё. Chem. Ind. (Japan), 1957, **8**, № 3, 61—63 (японск.)

Обзор.

71953. Определение воды в броме. Неббья, Пагани (La determinazione quantitativa dell H_2O nel bromo. Nebbia Luisa, Pagani Basilio), Chimica e industria, 1957, **39**, № 1, 5—6 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Анализируемую пробу растворяют в равном объеме безводн. CCl_4 и через полученный р-р пропускают в течение 10—15 мин. SO_2, высушенный при помощи $CaCl_2$, со скоростью 0,5—1,0 *л/мин*. Избыток SO_2 удаляют пропусканием индифферентного газа в течение 30—40 мин. Р-р количественно переносят в делительную воронку; для промывки используют воду и 50—60 *мл* CCl_4. Слой CCl_4 промывают 2—3 раза с помощью 60—70 *мл* воды, промывные воды соединяют, выпаривают до 150—200 *мл*, подкисляют соляной к-той и осаждают SO_4^{2-} с помощью 10%-ного р-ра $BaCl_2$. При 400—500 *г* брома определяют 0,010% воды. Описанный метод дает результаты, совпадающие с данными анализа по методу с $Mg(ClO_4)_2$, но быстрее и требует меньшую навеску. В CCl_4, насыщенном водой, найдено 0,036—0,038% воды. Н. Туркевич

71954. Определение общей жесткости газированной воды. Д'Арка (Determinazione della durezza totale in acque carbogassose. D'Arca S.), Nuovi ann. igiene e microbiol., 1957, **8**, № 1, 28—34 (итал.; рез. англ.)

Многие из методов определения жесткости воды не могут быть непосредственно применены при анализе газированных вод. Хорошие результаты получены при прямом комплексонометрич. титровании. Н. Туркевич

XUM

71955. **Исследование систематического хода определения неорганических элементов в растительной ткани. 1. Ямагата, Муто, Ямагата, Ватанабэ** (植物無機成分の系統的分析法の研究. 第1報. 山縣登, 武藤覺, 山縣穎子, 渡邊定方), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, **6**, № 2, 75—77 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты систематич. анализов 170 сортов природных растений, в которых элементарные составные части делятся на 3 группы: 1) первичные элементы, содержащие K, Na, Ca, Mg, Si, S и P (каждый в кол-ве > 0,1% от веса сухого в-ва); 2) вторичные элементы — Fe, Al, Mn, Cl и Zn, содержащиеся в кол-вах 0,01—0,1%; 3) микроэлементы, т. е. элементы, содержащиеся в кол-вах < 0,01%. Рассматривается способ разложения растительной ткани. Так как при разложении смесью $HNO_3 + H_3PO_4$ происходит потеря S (но не P), то указанная смесь применяется для разложения при определении K, Na, Ca, Mg и P одновременно с Cl; для определения Si, S и Cl в другой навеске производят разрушение Na_2CO_3. Д. Васкевич

71956. **Анализ шлака. Велькен** (Om slagganalyser. Velken Sigurd), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1957, **17**, № 2, 20—23 (норв.)

Обзор методов определения SiO_2, CaO, Fe(2+), MnO, S, P_2O_5, TiO_2, Al_2O_3, MgO и F в шлаке. Библ. 30 назв. Н. Туркевич

71957. **Современные направления в анализе продуктов металлургического производства. Элуэлл** (Modern trends in metallurgical analysis. Elwell W. T.), Iron and Steel, 1957, **30**, № 8, 347—353 (англ.)

Обзор. Библ. 23 назв.

71958. **Бесстружковые методы определения кремния, марганца, хрома, никеля, ванадия, молибдена и меди в стали. Шэнь Най-куй** (鋼中硅, 錳, 鉻, 鎳, 釩, 鉬, 銅的無切削測定法 沈乃葵), 化學世界. Хуасюэ шицзе, 1957, № 4, 154—157 (кит.)

Обзор. Библ. 15 назв. Сун Ин-чжу

71959 Д. **Микроколичественное определение ванадия и хрома. Чжун Ю-лань.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

71960 Д. **Спектрально-изотопный метод определения водорода в металлах. Петров А. А.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., ЛГУ, Л., 1957

71961 Д. **Определение азота и кислорода в стали спектральным методом. Фалькова О. Б.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т стали, М., 1957

71962 Д. **Методы меркуриметрического микроопределения галогенидов в спиртоводной среде. Заманов Р. Х.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

См. также: Разделение, открытие и определение: Ac 71043; Ga 71260; As 71261; радиоэлементов 71298; металлич. ионов в ацетонитриле 71262; комплексных оксалатов Co, 71355; Na и K 24149Бх; F 24150Бх; SO_3 72488; H_2S 72536; элементарн. S 72716. Анализ природных объектов: метеориты 71374—71377, 71385. Определение фосфатов 72371. Анализ силикатов 72234, 72235

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

71963. **Определение серы методом мокрого сожжения. Бетге** (Determination of sulfur by wet combustion. Bethge Olof), Indian Pulp and Paper, 1957, **11**, № 9, 401—407 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 1274. Д. Васкевич

71964. **Определение элементарной серы в ацетоновом растворе. Дзёно, Ватанабэ, Рокусима, Маруо** (アセトン溶液中のイオウの定量 城野和三郎. 渡邊禎三, 六島時夫, 丸尾一), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 502—503 (японск.)

71965. **Прямое титрование оксиранового кислорода бромистоводородной кислотой в среде уксусной кислоты. Дурбетаки** (Direct titration of oxirane oxygen with hydrogen bromide in acetic acid. Durbetaki A. J.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 2000—2001 (англ.)

Метод прямого титрования кислорода оксиранового кольца (РЖХим, 1956, 72059) улучшен и модифицирован путем замены HCl на HBr и визуального определения конца титрования. Навеску анализируемого в-ва 0,3—0,6 *г* растворяют в хлорбензоле (эпоксидные смолы) или бензоле (эпоксипластификаторы и другие соединения, содержащие эпоксигруппу), добавляют 5 капель 0,1%-ного р-ра кристаллического фиолетового в лед. CH_3COOH и титруют при перемешивании магнитной мешалкой 0,1 н. р-ром HBr в лед. CH_3COOH до перехода окраски в зеленовато-синюю. Полученные результаты удовлетворительно совпадают с данными, полученными при титровании соляной к-той в среде эфира и хлористым пиридинием в среде пиридина. Присутствие карбоновых к-т, альдегидов, простых и сложных эфиров и перекисей не мешает; гидроперекиси медленно реагируют с реактивом, но не мешают титрованию. Амины мешают. Т. Леви

71966. **Об определении гидроксильных чисел методом ацетилирования уксусным ангидридом. Хаушильд, Зингер, Пти** (Sur la détermination des indices d'hydroxyle par la méthode l'acétylation à l'anhydride acétique. Hauschild Rémi, Singer Klaus, Petit Jean), Peintures, pigments, vernis, 1957, 33, № 4, 416—420 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 1277.

71967. **Определение малых количеств углеводородов и двуокиси углерода в воздухе, кислороде и азоте при помощи силикагеля и при охлаждении жидким кислородом. Ясуи, Судзуки** (液體酸素で冷却したシリカゲルの吸着を利用する酸素ガス, 窒素ガスおよび空氣中に含まれる炭化水素類ならびに炭酸ガスの定量法. 安井永三, 鈴木汎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 3, 260—265 (японск.)

71968. **Определение ацетилена, углеводородов и двуокиси углерода в жидком кислороде. Мацуи, Ито, Ясуи, Судзуки** (シリカゲルを吸着剤とする液體酸素中のアセチレン光電比色定量法ならびに炭化水素類および炭酸ガスの定量. 松井量平, 伊藤義文, 安井永三, 鈴木汎), 工業化學誌, 雜 Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 413—417 (японск.)

71969. **Опоеделение метилбромида. Сиронси, Хаякава** (メチルブロマイドの測定法の検討. 白石正英, 早川昭), 防虫科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control., 1957, **22**, № 1, 208—214 (японск.; рез. англ.)

Сравнены хим. (Фаянса и Фольгарда) и физ. (интеферометрия газов) методы определения метилбромида. Физ. методы гораздо проще и более точны, но чувствительны к влаге и CO_2. Поэтому определяемый газ предварительно пропускают через $CaCl_2$. Д. Васкевич

71970. **Практические вопросы, связанные с определением алкоголя при судебно-химических исследованиях. Дубовский** (Some practical laboratory aspects of forensic alcohol determinations. Dubowski Kurt M.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1956, **63**, 364—390 (англ.)

Обзор. Библ. 75 назв.

XUM

71971. Фотометрическое определение 1-нафтола при помощи куприбромида натрия. Сасс, Кауфман, Кирнан (Colorimetric estimation of 1-naphthol by sodium cupribromide method. Sass Samuel, Kaufman Joyce J., Kiernan James), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 143—144 (англ.)

При взаимодействии 1-нафтола с куприбромидом Na развивается синяя окраска, пригодная для фотометрирования ($\lambda_{макс}$ 510 *мμ*). Навеску напалма (0,5 *г*) встряхивают с 10 *мл* смеси р-рителей (изооктан-толуол-абс. C_2H_5OH, 5 : 5 : 3) до получения р-ра или суспензии, добавляют ~ 1 *мл* реактива (40 *г* NaBr и 0,1 *г* $CuCl_2$ растворяют в 10 *мл* воды; реактив пригоден в течение 3 суток для колич. и 30 суток для качеств. анализа), встряхивают и фильтруют; 5 *мл* полученного р-ра разбавляют до 10 *мл* и фотометрируют (через $\leqslant$ 5 мин. после смешения с реактивом) на колориметре Клетта — Саммерсона с фильтром № 54. Чувствительность метода ~ 1 γ/*мл* 1-нафтола. Присутствие 2-нафтола и других соединений фенольного ряда не мешает. Т. Леви

71972. Открытие и определение нафтолов, тимола и сульфогваяколата калия. Ди-Бакко (Caratterizzazione e determinazione dei naftoli, del timolo e del solfoguaiacolato potassico. Di Bacco G.), Boll. chim. farmac., 1957, **96**, № 2, 51—54 (итал.)

Открытие и определение нафтолов (H), тимола (**I**) и сульфогваяколата K (**II**) основано на сочетании H, **I** и **II** с диазотированной сульфаниловой к-той (**III**). 3 *мл* р-ра **III** (1 *г* **III** и 6 *мл* конц. HCl в 100 *мл*) смешивают с 1 *мл* 5%-ного р-ра $NaNO_2$, охлаждают проточной водой и прибавляют 1—2 *сг* H, растворенного в 1 *мл* 20%-ного NaOH и 2 *мл* воды. Затем прибавляют 2 *мл* NH_4OH ($d = 0{,}900$) и воду до 20 *мл*, α-H образует красно-фиолетовый р-р (после подкисления соляной к-той фиолетовый), а β-H — красно-оранжевый р-р (после подкисления соляной к-той оранжевый). В случае **I** (3—4 *мл* спирт. р-р. 1,2 *сг* **I**) получают красно-бордовый р-р. Для определения **I** к 4 *мл* р-ра диазотированной **III** прибавляют 1 *мл* р-ра пробы (~100 *мг* в 100 *мл*), 3 *мл* NH_4OH, 3 *мл* 20%-ного NaOH и воду до 25 *мл*. Закон Бера соблюдается при < 2 *мг* **I**. Для открытия **II** 3 *мл* р-ра **III** смешивают с 1 *мл* 5%-ного р-ра $NaNO_2$ и водн. р-ром 1—2 *сг* исследуемого в-ва. После прибавления NH_4OH образуется красно-желтое окрашивание. Сиропы, содержащие **II**, предварительно разбавляют водой в отношении 1 : 20 (для устранения мешающего влияния карамеля). Для открытия **II** берут 3—4 *мл* этого р-ра, а для определения 2 *мл*. Н. Туркевич

71973. Количественное разделение и определение гликолей в смесях методом азеотропной дистилляции. Розенбергер, Шумейкер (Quantitative separation and determination of glycol mixtures by azeotropic distillation. Rosenberger Helen M., Shoemaker Clarence J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 100—102 (англ.)

При определении многоатомных спиртов в смеси с водой методом азеотропной дистилляции в качестве агентов селективного увлечения употребляют C_6H_6, тетрахлорэтилен (**I**) и *d*-лимонен (**II**). Осуществлено разделение 3-компонентных смесей, состоящих из воды, этиленгликоля (**III**) и глицерина (**IV**); установлено, что C_6H_6 увлекает только воду и не увлекает ни одного из многоатомных спиртов; **I** образует азеотропные смеси с водой и **III**, но не с **IV**; **II** увлекает все 3 компонента. 10 *мл* пробы смешивают с 100—150 *мл* агентов увлечения и кипятят с обратным холодильником и ловушкой до постоянного объема жидкости в ловушке; для увлечения воды с C_6H_6 достаточно 6 час., **III** и воды с **I** 4,5 часа, а всех трех компонентов с **IV** 6,5 часа. Погрешность определения каждого из компонентов меньше ~3%. Т. Леви

71974. Применение йодной кислоты для быстрого определения содержания глицерина в маслах и жирах. Чжоу Чжэ (用過碘酸快速分析油脂中甘油量的結果. 周哲), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, № 3, 137 (кит.)

71975. Спектрофотометрический метод определения менадиона. Сатхе, Даве, Рамакришнан (Spectrophotometric method for estimation of menadione. Sathe Vanamala, Dave J. B., Ramakrishnan C. V.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 1, 155—156 (англ.)

Метод определения менадиона (**I**) (Novelli A., Science, 1951, **93**, 358) модифицирован с целью получения однородной окраски и более полного разделения слоев. 0,1 *мл* **I** встряхивали с 0,5 *мл* C_2H_5OH и 0,1 *мл* насыщ. р-ра 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl, выдерживали 10 мин. при 35°, охлаждали, добавляли 0,3 *мл* 20%-ного р-ра Na_2CO_3, встряхивали до появления зеленой окраски, вводили 3 *мл* амилового спирта, 1 *мл* C_2H_5OH и 1 *мл* воды, через 5 мин. отделяли органич. слой и фотометрировали при 635 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь реактивов. Описанный метод применим для определения 2—300 γ **I**. Т. Леви

71976. Определение органических веществ при помощи стандартного раствора хлорида двухвалентного хрома. Нитрозосоединения. Ферман, Боттей (Determination of organic substances by standard chromous chloride solution. Nitroso compounds. Furman N. Howell, Bottei Rudolph S.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 121—122 (англ.)

Стандартный р-р $CrCl_2$ использован в качестве восстановителя для *n*-нитрозодиметиланилина (**I**), купферона (**II**), N-нитрозодифениламина (**III**) и N-нитрозо-N-фенилбензиламина (**IV**). Избыток ~ 100%) $CrCl_2$ определяли потенциометрич. титрованием р-ром железо-аммониевых квасцов (**V**). Пробу **I** растворяли в 40 *мл* лед. CH_3COOH и прибавляли 10 *мл* конц. HCl, через р-р пропускали ~ 10 мин. ток очищ. CO_2, добавляли (в атмосфере CO_2) избыток 0,1 н. $CrCl_2$ и через ~ 1 мин. титровали р-ром **V**. Для определения **II** смесь 30 *мл* воды и 10 *мл* конц. HCl деаэрировали пропусканием (~10 мин.) очищ. CO_2, добавляли ~ 15 *мл* р-ра $CrCl_2$, затем пробу, остаток р-ра $CrCl_2$ и через ~ 1 мин. титровали р-ром **I**. Пробы **III** и **IV** растворяли в 95%-ном C_2H_5OH, пропускали 3—5 мин. очищ. CO_2, вводили ~ 15 *мл* р-ра $CrCl_2$, 10 *мл* конц. HCl, остаток р-ра $CrCl_2$ и через 1 мин. титровали р-ром **V**. Во всех случаях параллельно вели контрольные опыты. Установлено, что на 1 моль **I**, **III** или **IV** требуется 4 *экв* $CrCl_2$, на 1 *моль* **II** 6 *экв* $CrCl_2$ (в последнем случае происходит восстановительное расщепление связи N—N). Т. Леви

71977. Полярография коричного альдегида и его определение в коре корицы (*Cortex cinnamoni*). Душинский, Тыллова, Грунтова (Príspevok k polarografii škoricového aldehydu a k jeho stanoveniu v kôre škoricovníka (*Cortex cinnamoni*). Dušinský G., Tyllová M., Gruntová Z.), Ceskosl. farmac., 1957, 6, № 2, 87—91 (словацк.; рез. русск., англ., нем.)

Полярографическое определение коричного альдегида (**I**) проводят на фоне 5—60%-ной CH_3COOH, причем наблюдается линейная зависимость высоты волны от конц-ии **I** при $1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ *M*. При pH 3,6—4,6 на фоне ~ 0,8 *M* CH_3COOH и 0,125—1,5 *M* CH_3COONa наблюдаются 3 характерные волны. При pH 4,1 на фоне 0,8 *M* CH_3COOH и 0,5 *M* CH_3COONa $E_{1/2}$ равны —0,86, —1,10 и —1,26 *в* соответственно.

ХИМ

Для определения I в коре корицы ~0,5 *г* свежеизмельченной пробы взбалтывают с 20 *мл* 25%-ной (по объему) CH_3COOH в течение 1 часа. Экстракт фильтруют и экстракцию повторяют еще раз с новой порцией CH_3COOH. Фильтраты объединяют и разбавляют 25%-ной CH_3COOH до 50 *мл*. 2 *мл* полученного р-ра смешивают с 2 *мл* 25%-ной CH_3COOH и 16 *мл* воды, вытесняют O_2 воздуха пропусканием индифферентного газа и полярографируют, начиная от —0,4 *в* (по отношению к насыщ. Hg_2Cl_2-электроду). Н. Т.

71978. Определение малеинового ангидрида и малеиновой кислоты. Неббья, Геррьери (La determinazione quantitativa dell'anidride maleica e dell'acido maleico. Nebbia Luisa, Guerrieri Franco), Chimica e industria, 1957, **39**, № 1, 17—18 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Малеиновый ангидрид (I) реагирует с антраценом (II), образуя 9,10-дигидроантрацен-9,10-эндо-α,β-янтарный ангидрид (III), растворимость которого равна 31 *мг* в 100 *мл* кипящей воды. 1,0—1,5 *г* анализируемого в-ва смешивают в течение $^3/_4$ час. с 2,0—2,5 *г* II и 10 *мл* хлорбензола, прибавляют 100 *мл* кипящей воды, взбалтывают 1—2 мин., охлаждают и титруют 0,5 н. р-ром NaOH. Аналогично поступают в присутствии фталевого ангидрида. При анализе смеси I с тетрагидрофталевым ангидридом отгоняют (после добавления кипящей воды) р-ритель и титруют р-ром NaOH в присутствии фенолфталеина, учитывая при расчетах растворимость III. Описанным методом определяют малеиновую к-ту в смесях с фумаровой, янтарной и винной к-тами. Кетоны, альдегиды и сложные эфиры не мешают определению. Н. Туркевич

71979. Критическое изучение микроаналитического определения лимонной кислоты пентабромацетоновым методом. Тёйфель, Рутлофф (Kritische Studien zur mikroanalytischen Bestimmung der Citronensäure nach dem Pentabromaceton-Verfahren. Täufel K., Ruttloff H.), Ernährungsforschung, 1956, **1**, № 4, 693—703 (нем.)

Метод основан на окислении лимонной к-ты до ацетона, бромировании последнего и образовании окрашенного комплекса с Na_2S, тиомочевиной или ее производными. В результате анализа литературных данных и собственных опытов авторы рекомендуют следующий ход анализа: к исследуемому р-ру, содержащему 0,1—1,0 *мг* лимонной к-ты, прибавляют 3 *мл* 50%-ной H_2SO_4 и разбавляют до 40 *мл* водой. Прибавляют ~ 3 *мл* насыщ. бромной воды, оставляют на 10 мин. и затем переводят в делительную воронку. После прибавления 2 *мл* 1 *М* р-ра KBr и 10 *мл* 1,5 н. р-ра $KMnO_4$ оставляют на 10 мин. и затем р-р обесцвечивают 3%-ной H_2O_2; избыток последней нежелателен. Прозрачную жидкость, содержащую пентабромацетон, встряхивают с 25 *мл* петр. эфира, отделяют воду и остаток промывают 5—10 *мл* воды; промывные воды присоединяют к ранее отделенным водам. Переносят вытяжку в другую делительную воронку, а в первую воронку вводят ранее отделенную водн. фазу и экстрагируют еще 1 раз петр. эфиром. Обе вытяжки петр. эфира объединяют и промывают водой 5 раз по 5 *мл*. После полного разделения слоев встряхивают слой петр. эфира последовательно с 3, 2 и с 1 *мл* свежеприготовленного 4%-ного р-ра Na_2S. При этом образуется желтая до коричневой окраска. 3 ч. полученного р-ра после хорошего отделения от слоя эфира отбирают в мерную колбу емк. 10 *мл*. Доводят до метки 50%-ным водн. р-ром глицерина, являющегося стабилизатором окраски. Экстинкцию определяют в 10-*мм* кювете в фотометре Пульфриха со светофильтром S 45 через 15 мин. после прибавления стабилизатора. Так как окраска чувствительна к т-ре и свету, то р-р комплекса хранят в темноте при комнатной т-ре. Ошибка определения 1—2%. Д. Васкевич

71980. Определение аскорбиновой кислоты в пищевых продуктах методом хроматографии на бумаге. Черутти (Dosaggio dell'acido l-ascorbico nelle sostanze alimentari mediante cromatografia su carta. Cerutti Giuseppe), Chimica e industria, 1957, **39**, № 1, 14—16 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

На бумагу Шлейхер и Шюль 2043 в М наносят капли исследуемого пищевого продукта (пиво, вино, сиропы) и хроматографируют в восходящем потоке с применением *н*-бутанола (I) в качестве р-рителя. R_f для аскорбиновой к-ты (II) лежит между 0,30 и 0,40. Пятно обнаруживают при помощи ранее описанного реактива (Tillmans J., Z. Untersuch. Lebensm., 1927, **54**, 1953). Продолжительность хроматографирования 3—4 часа. После высушивания хроматограммы вместо планиметрич. определения величины пятна производят титрование выделенной II. Для этого часть хроматограммы, на которой находится пятно II, вырезывают, взбалтывают < 10 мин. с 50 *мл* 2%-ного р-ра щавелевой к-ты и титруют по Тиллмансу. Н. Туркевич

71981. Аналитическая химия этилкротилбарбитуровой кислоты. Сообщение I. Методы открытия и титриметрического определения. Хорш (Zur Analytik der Äthylcrotylbarbitursäure. 1. Mitt. Nachweis und maßanalytische Bestimmungsmethoden. Horsch W.), Pharmazie, 1957, **12**, № 3, 122—125 (нем.)

Этилкротилбарбитуровую к-ту (I) открывают методом хроматографии на бумаге с применением микроскопа для определения точки плавления соединений I с ксантгидролем и *n*-нитробензолом. Рассмотрен с точки зрения специфичности ряд цветных р-ций и р-ций осаждения. Из изученных титриметрич. методов (ацидиметрич., титрование в неводн. среде, бромометрич., аргентометрич.) наиболее эффективны 2-й и 4-й методы. М. Пасманик

71982. Количественное определение свободных аминокислот в некоторых сортах твердого сыра с помощью хроматографии на бумаге. Шмид (Quantitative Bestimmung der freien Aminosäuren in einigen Hartkäsesorten mit Hilfe der Papierchromatographie. Schmid A.), Schweiz. Milchzeitung, 1957, **83**, № 39, Wiss. Beil., № 46, 361—367 (нем.)

Содержание свободных аминокислот (СА) определялось в 5 сортах сыра различного возраста. Разделение к-т производилось по восходящему и по нисходящему методам. Для качеств. и колич. определения СА применялась нингидринная р-ция. В зависимости от сорта сыра содержание СА колебалось от 3000 до 10 000 γ/*г*; отмечены большие колебания (до 100%) в различных образцах сыра одного и того же сорта. Содержание аминного азота в среднем в СА колебалось от 7 до 21% (от общего содержания N). По характеру СА распределяются с незначительными колебаниями в различных сортах сыра следующим образом: кислые аминокислоты 21%, основные 38%, нейтральные 41%. Во всех исследованных сортах сыра были найдены следующие СА: глицин, аланин, серин, пролин, валин, лейцин, лизин и глутаминовая к-та. Кроме того, в каждом сорте сыра были найдены присущие ему СА, напр. в альпийском сыре всегда дополнительно открывались гистидин, фенилаланин, аспарагин и аспарагиновая к-та; в отдельных пробах периодически были найдены также метионин, треонин, глутамин, триптофан, тирозин и γ-аминомасляная к-та. Д. Васкевич

71983. Фотометрическое определение органических соединений в виде продуктов присоединения к сульфофталеиновым красителям. I, II. Определе-

ние аминов симпатомиметина в фармацевтических препаратах. Хориока (スルフォフタレイン系色素による有機鹽基製劑の比色定量 第1. 報. 交感神經興奮アミン製劑の定量. 堀岡正義), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 2, 200—206 (японск.; рез. англ.)

I. Метод основан на образовании сульфофталеиновыми красителями продуктов присоединения с органич. основаниями; продукты экстрагируют органич. р-рителями, экстракты фотометрируют. Хорошие результаты получаются при взаимодействии солянокислых *d*, *l*-метилэфедрина и эфедрина с галоидированными производными красителей, напр. бромтимоловым синим, бромкрезоловым зеленым и бромкрезоловым пурпурным, и дихлорэтаном или хлороформом. Исследованы в зависимости от условий коэф. распределения продукта присоединения между водн. фазой и органич. р-рителем и частично выяснен механизм рассматриваемого метода. Для многих органич. оснований, являющихся применяемыми (официальными) или новыми лекарствами, изучалась зависимость между хим. структурой и оптич. плотностью. Было установлено, что на оптич. плотность влияет pK_b, класс применяемого амина, мол. вес и присутствие или отсутствие гидроксильных групп.

II. Для 18 аминов симпатомиметина исследована зависимость между структурой и оптич. плотностью. Подтверждено влияние класса аминов и наличия гидроксильных групп. Д. Васкевич

71984. **Выделение и определение пиридина методом хроматографии на бумаге. Фунасака, Кодзима** (ペーパークロマトグラフイーによるピリジンの分離定量. 舟阪渡, 小島次雄), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 428—430 (японск.)

71985. **Хроматография на бумаге гомологов пиридина. Фунасака, Кодзима** (ピリジン同族體のペーパークロマトグラフイー. 舟阪渡, 小島次雄), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 427—428 (японск.)

71986. **Селенистая кислота — реактив для количественного окисления тиомочевины. Джоши** (Kyselina seleničitá, činidlo pro kvantitativní oxydaci thiomočoviny. Joshi M. K.), Chem. listy, 1956, **50**, № 12, 1928—1930 (чешск.)

Улучшен метод определения тиомочевины (I) при помощи H_2SeO_3 (Werner A. E. A., Analyst, 1940, **65**, 286). Избыток ~0,1 н. р-ра H_2SeO_3, подкисленный соляной к-той до конц-ии 3—5 н., нагревают на водяной бане до 50—60°, прибавляют р-р пробы и кипятят 15—30 мин. с обратным холодильником. Выделившийся Se отфильтровывают через тигель Гуча, промывают сначала горячей водой, затем абс. спиртом и эфиром, сушат при 120—130° и взвешивают. Избыток H_2SeO_3 в фильтрате определяют йодометрич. титрованием $Na_2S_2O_3$. По результатам весового и титриметрич. определений вычисляют содержание I в пробе. 3 моля I соответствует 5 молям H_2SeO_3; такое стехиометрич. отношение объясняется тем, что при окислении I образуются мочевина, H_2SO_4 и сульфоформамидин. Во избежание получения заниженных результатов необходимо точно соблюдать указанные пределы конц-ии HCl. Karel Kámen

71987. **Взаимодействие диметилолмочевины с реактивом Фишера. Вашта, Зейдль** (Reakce dimethylolmočoviny s činidlem K. Fischera. Vašta M., Seidl J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 12, 2034—2036 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 656—658 (нем.; рез. русск.)

Методы определения воды в мочевино-формальдегидных конденсатах путем высушивания пробы над P_2O_5 или путем азеотропной перегонки с изобутиловым спиртом неточны. Поэтому авторами изучена возможность титрования воды реактивом Фишера. При —40° никакой р-ции не происходит, тогда как при —25° протекают побочные р-ции — реактив Фишера в данном случае неприменим. Затруднение вызвано образованием продукта присоединения, состоящего из одной молекулы диметиленмочевины и двух молекул йодистого пиридиния. Karel Mayer

71988. **Определение 6-меркаптопурина. Янчик, Будешинский, Чинкова** (Stanovení 6-merkaptopurinu. Jančik Fedir, Buděšínský Břetislav, Činkovà Olga), Českosl. farmac., 1957, **6**, № 2, 108—110 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Разработаны броматометрич. и йодометрич. методы определения 6-меркаптопурина (I). Броматометрич. метод основан на р-ции: $3RSH + 5BrO_3^- = 3ROH + 5Br^- + 3SO_4^{2-}$, в результате которой образуется гипоксантин. Около 30—40 *мг* пробы растворяют в 20 *мл* 6 н. H_2SO_4, прибавляют 25 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$, выдерживают 15 мин. в темноте, прибавляют 1 *г* KJ, выдерживают 5 мин. и выделившийся J_2 оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. 1 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ соответствует 1,9022 *мг* I. Йодометрич. метод основан на окислении I в сильнощел. среде по ур-ниям: $RS^- + 2J_2 + 4OH^- = RSO_2^- + 4J^- + 2H_2O$; $RSO_2^- + J_2 + 4OH^- = RO^- + 2J^- + SO_4^{2-} + H_2O$. 50—100 *мг* пробы растворяют в 15 *мл* воды и 10 *мл* 5 н. NaOH и титруют потенциометрически 0,1 н. р-ром J_2. 1 *мл* 0,1 н. р-ра J_2 соответствует 3,845 *мг* I. Погрешность обоих методов ±0,3%. Н. Туркевич

71989. **Спектрофотометрическое определение 6-оксипурина в присутствии 2,6-диоксипурина. Тричерри, Браски** (Determinazione spettrofotometrica quantitativa di 6-idrossipurina in presenza di 2,6 diidrossipurina. Tricerri S., Braschi A.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 1, 28—33 (итал.; рез. англ.)

Анализируемую пробу растворяют в 0,1 н. HCl (3—10 *мг/л*) и измеряют оптич. плотность полученного р-ра при 259,4 *мμ*, т. е. в изоабсорбционной точке, в которой кривые поглощения 6-оксипурина и 2,6-диоксипурина пересекаются. Кол-во 6-оксипурина вычисляют по ур-нию: $D_{259,4} = 0{,}05694\,C - 0{,}00105$ (*D* — оптич. плотность, измеренная при 259,4 *мμ*, *C* — конц-ия в *мг/л*). Погрешность метода менее ±0,4%. Н. Туркевич

71990. **Броматометрическое определение метионина и цистина. Ваштаг, Варга** (Bromatometrische Bestimmung von Methionin und Cystin. Vastagh Gábor, Varga Erzsébet), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, **96**, № 3, 99—102 (нем.)

Свежеприготовленный р-р метионина (или цистина) (5—10 *мл*), содержащего ~2 *мг/мл* этих в-в в 10%-ном (1%-ном в случае цистина) NaOH или воде, отбирают в колбу для бромирования емк. 250 *мл* и прибавляют 10 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$, 0,40 *г* KBr и столько воды, чтобы после подкисления 15 *мл* 10%-ной HCl общий объем р-ра был 50 *мл*. Р-р выдерживают 5 мин. (в случае таблеток, содержащих примеси крахмала и молочного сахара, 10 мин.), прибавляют р-р KJ и выделившийся J_2 титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Содержащиеся в таблетках крахмал и молочный сахар определению цистина и метионина не мешают. Л. Горин

71991. **Разделение восстанавливающих углеводов в виде их N-замещенных глюкозиламмониевых ионов. Баркер, Бурн, Грант, Стейси** (The separation of reducing carbohydrates as their N-substituted glycosylammonium ions. Barker

S. A., Bourne E. J., Grant P. M., Stacey M.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2067—2071 (англ.)

Разработаны стандартные способы быстрого разделения олигосахаридов методом ионофореза на бумаге. Рекомендуется следующая методика: по 5 *мл* 3%-ных р-ров исследуемого и эталонного сахара наносится на бумажную полосу и смачивается смесью бензиламин-CH_3OH-10 н. HCOOH (1 : 9 : 5). После выдерживания бумаги в течение 3 мин. при 95° проводится ионофорез в электролите, состоящем из 5%-ного р-ра NaOH и 90%-ного р-ра HCOOH (pH 1,8). После высушивания бумаги сахара и их комплексы выявляются щел. р-ром $AgNO_3$ или р-ром KJO_4, а затем бензидином. Описаны аналогичные методики с небольшими изменениями для разделения N-метилглюкозил- и глюкозиламмониевых комплексов сахаров. В таблице приведены относительные подвижности комплексных ионов для 36 сахаров. Сахароза, раффиноза и другие невосстанавливающие сахара не реагируют с бензидином. Скорость миграции ионов позволяет определять мол. размеры олигосахаридов. См. также РЖХим, 1956, 77782. Б. Анваер

71992. **Оксидиметрическое определение 4,4'-диоксидифенила.** **Матрка, Навратил** (Oxydimetrické stanovení 4,4'-dihydroxydifenylu. **Matrka Miroslav, Navrátil František**), Chem. průmysl, 1957, 7, № 3, 136—137 (чешск.; рез. русск., англ.)

4,4'-диоксидифенил (I) окисляют дипериодатокуприатом К (II) в 4,4'-дифенохинон; конец титрования определяют потенциометрически (Pt- и насыщ. Hg_2Cl_2-электроды). Для приготовления 0,1 *М* р-ра II добавляют 23,002 *г* метапериодата К к р-ру 12,485 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 400 *мл* кипящей воды; осадок обрабатывают кипящим конц. р-ром KOH (56 *г*), р-р кипятят 20—30 мин. с 20 *г* $K_2S_2O_8$, охлаждают и разбавляют водой до 500 *мл*. Титр полученного р-ра устанавливают титрованием 0,1 н. р-ром $K_4Fe(CN)_6$ в среде $NaHCO_3$. При анализе к смеси 0,931 *г* пробы с 100—150 *мл* воды прибавляют при нагревании 2,5 н. NaOH до образования прозрачного р-ра. После охлаждения р-р разбавляют водой до 250 *мл*. К 5—25 *мл* полученного р-ра (~0,02 *М* по I) прибавляют сначала воду до ~ 100 *мл*, а затем Na_2HPO_4 в таком избытке, чтобы некоторое его кол-во осталось нерастворимым. Титруют 0,1 *М* р-ром II. 1 *мл* 0,1 *М* Cu^{3+} соответствует 0,00931 *г* I. Погрешность метода ±0,3%. Н. Туркевич

71993. **Определение 4-бутил-1,2-дифенилпиразолидин-3,5-диона.** **Янчик, Краус, Будешинский, Чинкова** (Stanoveni 4-butyl-1,2-difenylpyrazolidin-3,5-dionu. **Jančik F., Kraus E., Buděšínský B., Cinková O.**), Českosl farmac., 1957, 6, № 2, 105—108 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

При бромировании 4-бутил-1,2-дифенилпиразолидин-3,5-диона (бутадион, бутилпирин, бутазолидин, фенилбутазон) (I) действием $KBrO_3$ в присутствии HCl и KBr выделено 4-бромпроизводное с т. пл. 115°. На этой основе разработан броматометрич. метод определения I. 200—300 *мг* пробы растворяют при нагревании до ~ 60° в 30 *мл* лед. CH_3COOH, р-р охлаждают, прибавляют 5 *мл* конц. HCl, 5 *мл* 20%-ного р-ра KBr и титруют потенциометрически 0,1 н. р-ром $KBrO_3$. 1 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$ соответствует 15,42 *мг* I. Вместо прямого титрования р-ром $KBrO_3$ к р-ру можно добавить 25 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$, 5 *мл* 1%-ного р-ра анилина в лед. CH_3COOH (для удаления избытка брома) и после 5 мин. стояния ~1 *г* KJ и через 5 мин. титровать 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Разработан также ацидиметрич. метод определения I; погрешность метода в среднем ± 0,3%. 300—400 *мг* пробы растворяют в 50 *мл* нейтрализованного 96%-ного спирта и титруют 0,1 н. спирт. р-ром NaOH в присутствии фенолфталеина. 1 *мл* 0,1 н. NaOH соответствует 30,84 *мг* I. Н. Туркевич

71994. **Амперометрическое титрование бромида додецилпиридиния раствором додецилсульфата натрия.** **Танака, Тамамуси** (Amperometric titration of dodecyl pyridinium bromide with sodium dodecyl sulphate. **Tanaka Nobuyuki, Tamamushi Reita**), Nature, 1957, 179, № 4554, 311—312 (англ.)

20 *мл* 0,1—1,0 *м М* р-ра бромида додецилпиридиния (I) вливают в ячейку для титрования, продувают азотом до полного удаления O_2 и титруют амперометрически при потенциале — 1,325 *в* 2—10 *м М* р-ром додецилсульфата Na в 0,1 *М* NaOH, содержащим 0,2 ммоля полиоксиэтиленлаурилового эфира. Стандартное отклонение ± 0,005 ммоля I при 0,1—1,0 ммоля I. Л. Горин

71995. **Определение органических веществ при помощи стандартного раствора хлорида двухвалентного хрома. Соединения диазония.** **Боттей, Ферман** (Determination of organic substances by standard chromons chloride solution. Diazonium compounds. **Bottei Rudolph S., Furman N. Howell**), Analyt. Chem., 1957, 29, № 1, 119—120 (англ.)

Соединения диазония (хлориды *п*-диэтиламинобензолдиазония, *п*-этилоксиэтилбензолдиазония и *п*-этилбензилбензоилдиазония) количественно восстанавливаются р-ром $CrCl_2$ до соответствующих производных гидразина в нейтр. или слабокислой (0,05 н. по HCl) среде; избыток восстановителя определяют потенциометрич. титрованием р-ром железо-аммониевых квасцов. Пробы растворяют в холодной воде или разб. HCl, р-р деаэрируют пропусканием CO_2, при охлаждении в ледяной бане (5—10 мин.), прекращают охлаждение, добавляют 35—40 *мл* 0,1 н. р-ра $CrCl_2$ и через ≥ 1 мин. оттитровывают избыток $CrCl_2$. Параллельно ведут контрольный опыт. Т. Леви

71996. **Определение органических дисульфидов восстановлением боргидридом натрия.** **Стал, Сиджа** (Determination of organic disulfides by reduction with sodium borohydride. **Stahl C. R., Siggia Sidney**), Analyt. Chem., 1957, 29, № 1, 154—155 (англ.)

Органические дисульфиды восстанавливают боргидридом Na (I) в присутствии $AlCl_3$ до меркаптанов и определяют последние титрованием р-ром $AgNO_3$. Пробу (~0,001 моля дисульфида) добавляют к смеси из 15 *мл* р-ра I (2 *г* I растворяют в 100 *мл* диметилового эфира диэтиленгликоля) и ~0,5 *г* $AlCl_3$, колбу со смесью соединяют со спиральным холодильником и ведут восстановление 30 мин. при 18—20° (при определении метилдисульфида смесь I с $AlCl_3$ предварительно выдерживают в ледяной бане). Затем колбу помещают в ледяную баню, добавляют (через холодильник) 5 *мл* 1 н. NaOH, промывают холодильник водой, через 2—3 мин. добавляют 10 *мл* 3 *М* HNO_3, удаляют источник охлаждения, через 2 мин. вводят 10 *мл* 6 н. NaOH (при определении метилдисульфида после добавления HNO_3 смесь выдерживают 5 мин. в ледяной бане), добавляют 10 *мл* конц. NH_4OH и потенциометрически титруют (с Ag- и Hg_2Cl_2-электродами) 0,1 н. р-ром $AgNO_3$. Погрешность метода ± 1%. Приведены результаты, полученные для фенил-, метил-, этил-, *н*-бутил-, изоамил- и бензилдисульфидов. Т. Леви

71997. **Определение кверцетина и рутина.** **Константинеско, Отеляну** (Oznaczanie kwercetyny i rutyny. **Constantinesco Gr., Oteleanu Rodica**), Acta polon. pharmac., 1957, 14, № 1, 27—32 (польск.; рез. русск., франц.)

Определение рутина (I) и кверцетина (II) при их

ХИМ

совместном присутствии основано на измерении оптич. плотности (при 470 *мμ*) р-ров комплексных соединений **I** и **II** с $SbCl_3$ в CH_3OH до и после кислотного гидролиза. Анализируемую пробу, высушенную при 125° и содержащую ~ 0,1 *г* **I**, растворяют в 50 *мл* CH_3OH. 0,5—1 *мл* полученного р-ра смешивают с 5 *мл* C_2H_5OH, 1 *мл* р-ра $SbCl_3$ (0,4 *г* $SbCl_3$ в 2 *мл* CH_3COOH и 98 *мл* CH_3OH) и разбавляют с помощью CH_3OH до 10 *мл*. Содержание свободного **II** определяют по калибровочной кривой (оптич. плотность комплексного соединения **I** с $SbCl_3$ при 470 *мμ* равна нулю), построенной из стандартных р-ров **II** (0,006 *г* **II** в 100 *мл* CH_3OH). Для определения **I** 20 *мл* р-ра пробы выпаривают досуха и остаток нагревают сначала с 5 *мл* 1%-ной HCl в кипящей водяной бане 30 мин., а затем с 15 *мл* CH_3OH при 60° до полного растворения **II**. Полученный р-р слабо подщелачивают 15%-ным р-ром $Na_2CO\cdot10H_2O$ по лакмусу, подкисляют 2%-ным по объему р-ром CH_3COOH в CH_3OH (~10 *мл*) и разбавляют с помощью CH_3OH до 50 *мл*. Измерением оптич. плотности р-ра при 470 *мμ* определяют общее кол-во свободного **II** и **II**, образовавшегося при гидролизе **I**. Н. Туркевич

71998. Фотометрическое определение рутина. Кухарский (Kolorimetrické stanovení rutinu. Kucharský Jiří), Českosl. farmac., 1957, 6, № 2, 91—93 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Определение рутина (I) в чистых препаратах или в присутствии продуктов распада **I** (но в отсутствие кверцитина) осуществляют фотометрированием пиридинового р-ра комплексного соединения **I** с $CrCl_2$ при 460 *мμ*. Для приготовления 0,1 н. $CrCl_2$ р-р 14,7 *г* $K_2Cr_2O_7$ в небольшом кол-ве воды кипятят при постепенном прибавлении 25%-ной HCl до прекращения выделения Cl_2; образующийся $CrCl_3$, содержащий 2—3% свободной HCl, восстанавливают взбалтыванием р-ра с 50 *мл* Hg и 50 *г* Zn. Полученный р-р разбавляют прокипяченной водой до 1000 *мл* и хранят в атмосфере индифферентного газа над небольшим кол-вом Zn-амальгамы. Навеску препарата (~20 *мг* **I**) растворяют в 100 *мл* 40%-ного пиридина, фильтруют, отбирают 5 *мл* фильтрата, прибавляют 1 *мл* 0,1 н. $CrCl_2$ и 25 *мл* 40%-ного пиридина и фотометрируют при 460 *мμ*. Присутствие теофиллина, аскорбиновой к-ты и фенобарбиталя не мешает. Погрешность метода от ± 1 до ± 2%. Для построения калибровочной кривой применяют р-р 25 *мг* **I** в 250 *мл* 40%-ного пиридина. Н. Туркевич

71999. Капельная реакция для идентификации 3-окси-Δ-5-стероидов. Уиттер, Стоун (Spot test for 3-hydroxy delta-5 steroids. Witter Robert F., Stone Shelley), Analyt. Chem., 1957, 29, № 1, 156—157 (англ.)

Стероиды (C), содержащие 3-окси-Δ-5-группу, при опрыскивании бумаги р-ром C_6H_5OH, $HClO_4$ и молибденовой к-ты и последующем нагревании до 80° дают характерную розовую окраску. На бумагу наносят C (5—40 γ C в 10 *μл* р-ра), хроматограмму высушивают, опрыскивают фенолом, насыщенным водой, сушат 1 час при 18—20° и 10 мин. при 75°, опрыскивают модифицированным реактивом Ханс-Ишервуда (кол-во $HClO_4$ снижено вдвое; в 100 *мл* 0,1 н. HCl содержится 1 *г* молибдата аммония и 2,5 *мл* 60%-ной $HClO_4$) и выдерживают при 75—80°. Развитие окраски наблюдают через 3, 5 и 8 мин. Приведены результаты, полученные для ряда C и некоторых других соединений; установлено, что наличие кетогруппы или двойной связи в положении 7 мешает. Аскорбиновая к-та и сахара образуют синие пятна; для их удаления бумагу рекомендуется вымачивать 10 мин. в избытке воды. Фруктоза и ее производные дают пурпурные пятна. Описанный метод применим для открытия C на хроматограммах на бумаге после выделения их при помощи системы октиловый спирт — лутидин — CH_3COOH (90 : 5 : 5) или CH_3OH — лутидин — CH_3COOH (4 : 16 : 1). Т. Леви

72000. Влияние pH на разделение алкалоидов методом электрофореза на бумаге. Марини-Бетголо, Кок-Фругони (Influenza del pH nella separazione elettroforetica su carta degli alcaloidi. Marini-Bettólo G. B., Coch Frugoni Juan A.), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 12, 1324—1331 (итал.)

Изучен электрофорез 68 алкалоидов (A) при pH 2,3, 4,3, 6,4, 8,2, 10,5 и 11,4. На бумагу ватман № 1 (18 × 48 *см*) наносят 10—30 γ A в виде 1%-ного спирт., хлороформного или водн. р-ра и проводят электрофорез в течение 3 час. при 8 *в/см* с применением буферных р-ров, содержащих фосфорную, борную, уксусную к-ты и Na_2CO_3. Электрофореграммы (ЭФГ) рассматривают под УФ-лучами с применением Corning Dow 9863, что позволяет обнаружить ряд A в кол-ве 5 γ. Некоторые A обнаруживают обработкой ЭФГ парами J_2. В случае ведения электрофореза при pH 6—11,4 ЭФГ проявляют 2 н. р-ром H_2SO_4 и р-ром йодовисмутата K (0,5 *г* основного карбоната Bi растворяют в 1,5 *мл* конц. HCl, прибавляют 3 *г* KJ и разбавляют водой до 10 *мл*; перед применением р-р разбавляют водой до 50 *мл*). ЭФГ, приготовленные при pH 2—6, проявляют р-ром йодоплатината K (1 *г* H_2PtCl_6 растворяют в 20 *мл* 1 н. HCl и 6 *мл* воды; перед применением полученный р-р смешивают с 10%-ным р-ром KJ и разбавляют водой, 1 : 1 : 20). Тубокурарин и диметилкурарин ведут себя почти одинаково при pH 4,6, но могут быть легко разделены при pH 8,2. Кофеин, теофиллин и теобромин можно разделить при pH 11,4, а A *Chelidonium majus* (берберин, сангуинарин, хелидонин и спартеин) — при pH 7,3. Н. Туркевич

72001. Определение чувствительности новых хроматографических реакций на алкалоиды. Кошир, Кошир (Določanje občutljivosti novih kromatografickih reakcij na alkoloide. Košir Bojan, Košir Jožica), Acta pharmac. jugosl., 1956, 6, № 1, 11—15 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Хлористоводородные соли алкалоидов (ХСА) обнаруживают на хроматограммах с помощью р-ра эозина или реактивов Майера, Вальсера и Муньера. После обработки реактивом Майера хроматограммы высушивают на солнечном свету ~ 3 мин. и промывают водой или 1%-ным р-ром $HgCl_2$. После обработки реактивом Вальсера хроматограммы промывают водой или 0,5%-ным р-ром $HgCl_2$. Исследования проведены с дикодидом, дионином, долантином, гептаноном, кодеином, эйкодалом (кодеинон), морфином. ХСА (0,5—25 γ в 5 *μл*) наносят на бумагу ватман № 1 (5 × 5 *см*), которую затем высушивают 1 час при 50°. Малые кол-ва ХСА (0,5 γ в 5 *μл*) обнаруживают при помощи р-ра эозина (20 *мл* 1%-ного р-ра эозина B в 96%-ном C_2H_5OH прибавляют к 100 *мл* бидистил. воды). При < 2,5 γ ХСА в 5 *μл* бумагу вначале обрабатывают р-ром эозина, затем 0,01 н. р-ром HCl. Н. Туркевич

72002. Фотометрическое определение эфедрина при помощи йодной кислоты. Чжан Юй-чжун (麻黃鹼的高碘酸比色測定法. 章育中), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1956, 4, № 4, 273—280 (кит.; рез. англ.)

Солянокислый эфедрин окисляется перйодатом в буферном р-ре при pH 7,2. Ацетальдегид, образующийся количественно по р-ции $C_6H_5CH(OH)CH(NHCH_3)\text{-}CH_3 + HJO_4 \rightarrow C_6H_5CHO + CH_3CHO + CH_3NH_2 + HJO_3$, выдувается воздухом в конц. H_2SO_4, к которой после поглощения прибавляется *n*-оксибифенил $C_6H_5\text{—}C_6H_4OH$. Определяется оптич. плотность образовав-

шейся сине-фиолетовой окраски р-ра сравнением со стандартом в фотоколориметре. 0,005—0,05 *мг* солянокислого эфедрина определяют с точностью ± 5%. Исследованы факторы, влияющие на окраску. Приведен метод определения эфедрина в жидких экстрактах и в таблетках. Д. Васкевич

72003. Фотометрическое определение эфедрина в фармацевтических препаратах. Шуманович (Fotometrijsko odredivanje efedrina u farmaceutskim preparatima. Sumanović Klara), Acta pharmac. jugosl., 1956, **6**, № 2, 83—88 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Определение эфедрина (I) в чистых р-рах, а также в сиропе «эфетуссин» (II) основано на измерении интенсивности окрашивания продукта взаимодействия I с $CuSO_4$ в щел. среде. К р-ру ~ 50 *мг* солянокислого I прибавляют 4 *мл* 4%-ного NaOH, 5 *мл* р-ра $CuSO_4$ (1 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 49 *г* воды) и смесь разбавляют водой до 50 *мл*. После 10 мин. стояния р-р центрофугируют и фотоколориметрируют с применением красного фильтра с максимумом пропускаемости при 650 *мμ*. Для построения калибровочной кривой используют 1%-ный р-р солянокислого I, конц-ию которого определяют аргентометрически. Закон Бера соблюдается для конц-ий 0,05—0,20%. Для определения I в II подщелачивают 50 *г* пробы 15%-ным NaOH (10 *мл*) и экстрагируют порциями по 40, 30, 25, 20 и 20 *мл* эфира. Эфирные экстракты промывают водой (5 *мл*); промывные воды экстрагируют с помощью 10 *мл* эфира. Эфирные вытяжки соединяют и экстрагируют с помощью 15 *мл* 0,1 н. HCl, а затем 10 и 5 *мл* воды. Кислотную и водн. вытяжки соединяют и выпаривают на водяной бане до ~ 25 *мл* и далее поступают, как указано выше. Погрешность метода ± 0,004%. Н. Туркевич

72004. Хроматография на бумаге важнейших алкалоидов мака. Пфейфер (Zur Papierchromatographie der wichtigsten Mohnalkaloide. Pfeifer S.), Scientia pharmac., 1956, **24**, № 2, 84—92 (нем.)

Хроматографическое разделение важнейших алкалоидов (А) мака: морфина (I), кодеина (II), тебаина (III), нарцеина (IV), наркотина (V), папаверина (VI) и наркотолина (VII) производят по восходящему методу в 2 цикла. В 1-м цикле (т-ра 20 ± 2°, проявитель — вода, насыщенная *н*-бутиловым спиртом, полоску бумаги Шлейхер и Шюль № 2043 b/Mgl длиной 30 *см* с суженным нижним концом пропитывают цитратным буферным р-ром с pH 5,5, высушивают при 80°, выдерживают 12 час. в парах проявителя и проявляют до перемещения фронта р-рителя на 25 *см*) разделяются (в скобках значения *R*) I (0, 165), II (0,23), III (0,61) и IV (0,68). V, VI и VII, имеющие близкие R_f в области 0,90—0,92, не разделяются и собираются в виде общего пятна в верхней части полоски. Разделение V, VI и VII производят во 2-м цикле с проявителем, состоящим из эфира, насыщенного 5%-ным NH_4OH. Для этого пятно с V, VI и VII вырезают, обрабатывают парами NH_3, сушат при 100° (для ускорения расщепления VII), нашивают на нижнюю часть другой полоски бумаги Шлейхер и Шюль № 2045 b длиной 40 *см*, выдерживают последнюю 12 час. при $\leqslant$ 16° в парах р-рителя и проявляют по восходящему методу при той же т-ре. VII (в виде продуктов расщепления) не движется ($R_f = 0$) и остается в месте расположения исходного пятна, а V и VI перемещаются с $R_f \approx 0,9$ (точные значения не даны) и хорошо разделяются. Открытие пятен А производят визуально опрыскиванием хроматограмм соответствующими реактивами ($FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6]$, $KMnO_4$, $NaNO_2 + HCl$, $KJO_3 + HCl$ и др.) и рассматриванием в дневном и УФ-свете. Для открытия А в растительном материале необходимо их предварительное групповое выделение. Псевдоморфин и присутствующий в коробочках мака продукт расщепления VII, так называемый «котарнолин», разделению указанных А не мешают. А. Горюнов

72005. Определение антипирина. Хан, Колшек, Перпар (Določevanje antipirina. Hahn M., Kolšek J., Perpar M.), Farmac. vest., 1956, **7**, № 5-6, 65—68 (словенск.; рез. нем.)

Определение антипирина (I) производят фотометрически с применением *п*-диметиламинобензальдегида (II), который с I дает красно-оранжевое окрашивание (максимум светопоглощения 513 *мμ*). 0,5 *г* II растворяют медленно на холоду (в течение 24 час.) в смеси 8,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 8,5 *мл* воды, полученный р-р смешивают в отношении 1 : 1 с водн. р-ром анализируемой пробы (0,02—0,05 *мг* I в 1 *мл*) и фотометрируют с светофильтром VG8 при 21°. При определении I в порошках, содержащих по 0,5 *г* кофеина, 0,05 *г* основного карбоната Mg, 0,30 *г* I и 0,30 *г* фенацетина, порошки (0,1 *г*) обрабатывают водой (~50 *мл*) и фильтруют. Фильтрат разбавляют водой до 100 *мл*, и отбирают 5 *мл* р-ра и фотометрируют. При анализе таблеток, содержащих по 0,05 *г* кофеина, 0,05 *г* основного карбоната Mg, 0,30 *г* фенацетина, 0,30 *г* I, 0,05 *г* крахмала, 0,02 *г* талька и 0,01 *г* желатины, таблетки (0,1 *г*) обрабатывают водой, полученный р-р фильтруют, разбавляют водой до 100 *мл*, отбирают аликвотную порцию и фотометрируют. При анализе свеч, состоящих из 0,05 *г* кофеина, 0,30 *г* I, 0,30 *г* фенацетина и 1,40 *г* масла какао, нагревают 1 свечу в 100 *мл* воды, охлаждают, фильтруют и далее продолжают, как описано выше. Н. Туркевич

72006. Фотометрическое определение стрептомицина. Цао Цзинь-хун, Лу Юн-цюань, Тан Тэн-хань (鏈黴素的比色分析法之研究. 曹金鴻, 盧湧泉, 湯騰漢), 藥學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1956, **4**, № 4, 291—294 (кит.; рез. англ.)

Метод основан на образовании окрашенного гидразона при взаимодействии 2,4-динитрофенилгидразина со стрептомицином. К 10 *мл* р-ра исследуемого стрептомицина прибавляют 0,5 *мл* р-ра 2,4-динитрофенилгидразина, нагревают 5 мин. на водяной бане при 80° и затем экстрагируют 4 часа амилацетатом до удаления избытка реактива. Определяют оптич. плотность водн. р-ра при 430 *мμ*, применяя дистил. воду в качестве контрольного (холостого) р-ра. Наиболее удобные конц-ии для определения 65—200 ед. на 1 *мл*. Д. Васкевич

72007. Броматометрическое определение веритола и паредрина (пульсотона). Варга, Վаштаг (Bromatometrische Bestimmung von Veritol und Paredrine (Pulsoton). Varga Erzsébet, Vastagh Gábor), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, **96**, № 4, 149—152 (нем.)

Разработан броматометрич. способ определения в-в, влияющих на кровообращение: веритола (β-(*п*-оксифенил)-изопропилметиламин $HOC_6H_4CH_2CH(NHCH_3)-CH_3$, его другие названия — изодрин, симпропамин, солянокислая соль называется пульсотил) и паредрина (β-(*m*-оксифенил)-изопропиламин, другое название пульсотон). Приготовляют р-р определяемого в-ва в 10%-ной H_2SO_4, содержащий в 1 *мл* ~ 4 *мг* основания. 3—5 *мл* этого р-ра пипеткой переносят в колбу с притертой пробкой, разбавляют 10 *мл* воды, прибавляют 10 *мл* 0,1 н. р-ра бромидбромата, ~ 0,5 *г* KBr и 5 *мл* 50%-ной H_2SO_4. После встряхивания прибавляют 0,5 *г* KJ, перемешивают и разбавляют 50 *мл* воды. Выделившийся J оттитровывают 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ с крахмалом. Ставят контрольный (глухой) опыт. 1 *мл* 0,1 н. р-ра $KBrO_3$ соответствует 0,004125 *г* веритол-основания, или 0,0053511 *г* сернокислого веритола $(C_{10}H_{15}ON)_2 \cdot H_2SO_4$, или 0,00252 *г* паредрина-основа-

XUM

ния. Эфедрин и бензидрин не бромируются, так как не содержат фенольных гидроксилов. Д. Васкевич

72008. **Хроматография на бумаге в области жиров.** **Кауфман** (La cromatografia su carta nel campo dei grassi. Kaufmann H. P.), Olii miner. grassi e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 1, 2—9 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обзор (главным образом предыдущих работ автора) по хроматографии к-т, входящих в состав жиров. Библ. 64 назв. Н. Туркевич

72009. **Полярографическое определение противоокислителей в газолине. Гейлор, Конрад, Ландерл** (Polarographic determination of antioxidants in gasoline. Gaylor V. Frances, Conrad Anne L., Landerl Jean H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 228—232 (англ.)

Описан метод непосредственного определения N,N'-дибутил-*n*-фенилендиамина (I) и N,N'-бутил-*n*-аминофенола в газолине (II) с применением графитового индикаторного электрода, пропитанного воском. Определение I идет без осложнений при определении II сказывается влияние присутствующих в газолине полярографически окисляющихся примесей (меркаптаны, фенолы, диолефины и др.). Линейная зависимость между конц-ней в-ва и значением i_d наблюдается в пределах 10—60 γ для I и 5—20 γ для II. Указанным методом легко определяют 1—2 γ I или II. Продолжительность анализа ~ 45 мин. Средняя ошибка 9%. Е. Мильвицкая

72010 К. **Капельный метод анализа органических соединений. Фейгль. Перев. с нем.** (Spot tests in organic analysis. Feigl Fritz. Transl. from the German. Princeton, J. J., Van Nostrand, 1956, 636 pp., ill., 11.00 doll.) (англ.)

См. также: Полярография фенилкетонов 71263; нитрозосоединений 71265; оксимов 71266; продуктов окисления аминопроизводных уксусной к-ты 71267. Реакция на группы SH 24085Бх. Разделение аминокислот 24091Бх. Определение сахаров 24101Бх; диацетилметилкарбинола 24106Бх. Анализ: алкалоидов 72443; 24138Бх; анализ ископаемых углей 72428, 72448, сапропелей 72443; смол полукоксования 72454; газа коксовых печей 72455, 72491; состава бензина 72537; летучих масел 72724, 72776, 72778. Определение: дихлорэтана в почве 72166; гексахлорциклогексана 72168, 72169, 72170; ДДТ 72170; сахара в воде 72373

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

72011. **Спектрометры для парамагнитного резонанса. Иберсфельд, Эрб** (Spectromètres pour résonance paramagnétique. Uebersfeld J., Erb E.), J. phys. et radium, 1956, 17, № 6, suppl., A 90—A 93 (франц.)

Кратко описаны два спектрометра для диапазонов 9000 и 36 000 *Мгц*. Их характеристики: напряженность статич. магнитного поля в зазоре 60 *мм* составляет 3000 *гс*, а в зазоре 18 *мм* ~ 12 000 *гс*; генератором ВЧ-колебаний служит отражательный клистрон с выходной мощностью 20 *мвт*, достигающий за 20 мин. теплового равновесия и стабильности частоты 10^{-5}; резонансная полость тока TE_{011}; добротность незагруженной полости ~ 10 000; чувствительность: 10^{-6} *г* дифенилпикрилгидразила дают сигнал порядка шума экрана осциллографа. Установка синхронного детектирования увеличивает чувствительность еще в 10 раз. У. Копвиллем

72012. **Оптимальные параметры бета-спектрометра. Жофрион, Жиру** (An optimum parameter beta-ray spectrometer. Geoffrion C., Giroux G.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 9, 920—928 (англ.)

Приведены описание и выбор оптимальных условий для 180° β-спектрометра, выражающихся в соотношении между максим. интенсивностью линии и пределом разрешения. Л. Мартищенко

72013. **Использование спектрофотометра Бекмана, модель В, в качестве спектрофлуориметра. Надо, Жоли** (Adaptation of Beckman model B spectrophotometer as spectrofluorometer. Nadeau Guy, Joly L. P.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 4, Part 1, 583—584 (англ.)

Описана переделка спектрофометра Бекмана, модель В, в спектрофлуориметр. С этой целью к прибору добавлен осветитель с Hg-лампой, а вместо прежнего осветителя смонтировано спец. устройство для кюветы с исследуемым в-вом. В. Лыгин

72014. **Колориметрическое определение величины диффузного отражения окиси магния. Гергей** (The calorimetric determination of the diffuse reflectance of magnesium oxide. Gergely Gy.), Optica acta, 1956, 3, № 4, 197—199 (англ.)

Описана установка для определения диффузного отражения r_m слоя MgO толщиной 1 *мм*, предварительно дегидратированной при 1000°. На препаратодержателе, помещенном в ультратермостат, укреплены одновременно исследуемый образец со слоем MgO и 2-й образец, закопченный сажей (для определения интенсивности радиации). Оба образца находились на Cu-пластинке и контактировали с плоским термистором, соединенным со 2-м термистором с помощью Cu-прута. Освещение образцов осуществлялось кварцевой лампой высокого давления через интерференционный фильтр, кварцевый конденсор и кювету, через которую циркулировала вода ультратермостата. Термисторы составляли 2 плеча измерительного моста. Приведены расчетные ф-лы и результаты измерений r_m для различных длин волн света. Л. Беленький

72015. **Определение намагниченности нулевым методом и его применение в низкотемпературных измерениях. Арротт, Голдман** (Principle for null determination of magnetization and its application to cryogenic measurements. Arrott Anthony, Goldman J. E.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 2, 99—102 (англ.)

Исследуемый образец цилиндрич. формы с намотанной на нем катушкой помещают в однородное магнитное поле. Через катушку пропускают ток, восстанавливающий однородность магнитного поля, нарушенную образцом. Величина этого тока и определяет намагниченность. Метод абсолютный, точность измерений ± 0,5%. Описанным методом определены намагниченности различных парамагнитных, диамагнитных и ферромагнитных материалов при т-рах от комнатной до т-ры жидкого гелия. Ю. Самитов

72016. **Точное решение проблемы концевого эффекта в цилиндрическом ротационном вискозиметре.**

Ока (圓筒型回轉粘度計の End-effect に對する嚴密解. 岡小天), 小林理學研究所 報 告, Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу. Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1956, 6, № 2-3, 108—114 (японск.; рез. англ.)

Дано точное аналитич. решение проблемы концевого эффекта в цилиндрич. ротационном вискозиметре для ньютоновской жидкости с вязкостью η, складывающегося из моментов M_1 и M_2, характеризующихся влиянием основания и стенок внутреннего цилиндра. $M_1 = f(a, b, l, \eta, \omega)$ и $M_2 = f(a, b, h, \eta, \omega)$, где a и b — радиусы цилиндров, l — концевой зазор, h — глубина погружения, ω — угловая скорость.

Б. Шахкельдян

72017. **Простой индикатор радиоактивности. Давидчук Л. Я., Чмутов К. В.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 12, 2807

В качестве индикатора β- или γ-загрязненности рабочего места используется счетчик типа СТС-5 или СТС-6. Счетчик питают переменным напряжением от повышающей обмотки трансформатора радиоприемника или другого подобного устройства. Нить счетчика через сопротивление 1,5 *Мом* соединена с землей. Импульсы, выделенные на сопротивлении через разделяющий конденсатор 0,1 *μф*, подаются на вход усилителя низкой частоты радиоприемника и отмечаются щелчками в динамике. С помощью прибора можно определить активность 300—500 000 *распадов/мин. см²*.

Л. Мартищенко

72018. **Автоматические самопишущие термовесы. Дамокош** (Önműködő termomérleg. Damokos Tamás), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 11-12, 383—386 (венг.; рез. англ.)

Весы позволяют одновременно записывать 2 диаграммы: изменение веса образца и т-ры во времени. Испытуемый образец укрепляют на Pt-проволоке, закрепленной на коромысле обычных аналитич. весов, и помещают в электропечь, расположенную над весами. Изменение веса регистрируется спец. устройством, состоящим из осветителя, фотометрич. клина, закрепленного на указателе коромысла весов, и фотоэлемента, соединенного с 2-точечным самописцем. Для получения 2-й диаграммы этот же самописец соединяют с термопарой, регистрирующей т-ру печи.

Н. Москвитин

72019. **Автоматические самопишущие весы. Гарн** (Automatic recording balance. Garn Paul D.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 839—841 (англ.)

Описаны коромысловые весы с электронным управлением, предназначенные для термогравиметрич. измерений. Датчиком служит линейный переменный дифференциальный трансформатор, соединенный с самопишущим потенциометром. Изменение веса испытуемого образца при нагревании в электропечи (максим. т-ра 1500°) компенсируется вертикальным перемещением одного конца свободно висящей петли рейтерной цепочки при помощи реверсивного мотора, управляемого датчиком. Другой конец цепочки закреплен на коромысле. Максим. чувствительность весов 0,0001 *г*, воспроизводимость ± 0,0001 *г*. Схема управления весами не требует стабилизированного источника тока.

Н. Москвитин

72020. **Автоматические самопишущие термовесы. Грут, Траутнер** (Automatic recording thermobalance. Groot Cornelius, Troutner V. H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 835—839 (англ.)

Нагрев образца, укрепленного на коромысло весов, производится в электропечи, расположенной над кожухом весов. Управление весами осуществляется датчиком, состоящим из осветителя, непрозрачного флажка, укрепленного на указателе коромысла, а также из фотоэлемента, соединенного с электромагнитным компенсатором, восстанавливающим равновесие коромысла весов. Весы регистрируют изменение веса в пределах 50, 100 и 200 *мг* с точностью ± 0,3; 0,4; 0,8 *мг* соответственно.

Н. Москвитин

72021. **Самопишущие вакуумные термовесы. Хули** (A recording vacuum thermobalance. Hooley J. G.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 4, 374—380 (англ.)

Описаны самопишущие весы с кварцевой спиралью. Допустимое изменение при навеске 10 *г* составляет 1000 *мг*. Максим. чувствительность 20 *мв/мг*, точность отсчета ∼ 1 *мв*. Подбирая соответствующую кварцевую спираль, можно получить чувствительность 2000 *мв/мм*. Измерения могут проводиться при различных т-рах (отрицательных и положительных) и давлениях. Для спирали из плавленого кварца подсчитан термич. коэф. расширения, равный — $(1{,}25 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-4}$ на 1° в области 20—35°.

Н. Москвитин

72022. **Радиоактивный ионизационный манометр и его применение для измерения скрытой теплоты испарения. Бейнон, Николсон** (A radioactive ionization gauge and its application to the measurement of latent heat of vaporization. Beynon J. H., Nicholson G. R.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 10, 376—380 (англ.)

Описан радиоактивный ионизационный манометр для давл. 10^{-5} — 10 *мм* рт. ст. и его применение для определения скрытой теплоты испарения или возгонки органич. соединений, имеющих при т-ре ⩾ 200° упругость пара, лежащую в рабочем диапазоне давлений манометра. Во избежание конденсации паров т-ра манометра поддерживается с помощью подогревателя на ∼ 20° выше т-ры образца с точностью ±0,25°. Для регистрации ионного тока, создаваемого радиевым источником 0,5 *мкюри*, применен электрометрич. усилитель. Описанным методом получены следующие средние значения скрытой теплоты испарения (возгонки) при 25° и 1 *ат* (в *ккал/моль*): метилбензилкетон 13,78±0,06; 1,1-дифенилэтан 16,6±0,4; 1,1,2,2-тетрафенилэтан 32,1 ± 0,4; тетрагликолид 18,8 ± ± 0,4; антрахинон 26,5 ± 0,2; 1-оксиантрахинон 25,2 ± ± 0,1; 1,4-диоксиантрахинон 25,7 ± 0,1; 1,5-диоксиантрахинон 28,2 ± 1,1; 1,8-диоксиантрахинон 26,2 ± 0,2; 1-метоксиантрахинон 26,2 ± 0,3; 2-метоксиантрахинон 29,4 ± 0,1; 1-аминоантрахинон 28,7 ± 0,1; 1-*н*-метиламиноантрахинон 28,4 ± 0,7; 2-*н*-метиламиноантрахинон 29,3 ± 0,1.

Л. Абрамович

72023. **Радиационный метод измерения температур в области от 100 до 600° С. Стрижов Г. Г.** В сб.: Исследования в обл. тепловых измерений и приборов, Л., 1957, 298—310

Т-ра поверхности измеряется по излучаемой энергии радиации с помощью отражателя, представляющего собой вогнутое зеркало, и помещенного в его главном фокусе фотосопротивления ФС-А1 со спектральной чувствительностью до 3,5 μ. Поток радиации модулируется обтюратором, а ток фотосопротивления усиливается узкополосным усилителем и измеряется ламповым вольтметром. Исследована работа такого устройства. Стабильность установки ±2° при 50° и 6—8° при 100—200°.

А. Лихтер

72024. **Применение поплавка в качестве термометра. Кноп, Фегеш** (Eine Anwendung des Temperaturschwimmers als Thermometer. Knop L., Feges J.), Repts «J. Stefan» Inst., 1955, 2, 87—92 (нем.)

Точность определения малых конц-ий тяжелой воды по методу поплавка зависит от точности определения т-ры. Для компенсации влияния т-ры применена дифференциальная схема со вторым поплавком. Точность измерений плотности удалость повысить с ±0,2 γ до ±0,05 γ.

А. Лихтер

72025. **Электрический прибор для записи солености и температуры воды в море. Доррестейн** (An electrical recorder of salinity and water temperature

XUM

for use at sea. Dorrestein R.), Internat. Hydrogr. Rev., 1956, **33**, № 2, 177—189 (англ.)

Подробно описан прибор, предназначенный для непрерывной записи солености или т-ры морской воды. Определение солености основано на измерении электрич. сопротивления морской воды, протекающей через измерительную трубку R_1, включенную в одно из плеч моста переменного тока, остальными плечами которого являются включенный последовательно с активным сопротивлением термистор R_2, постоянное сопротивление и переменное сопротивление R_3. Независимость показаний прибора от т-ры воды при измерении солености достигается компенсирующим действием R_2. Чувствительным элементом при определении т-ры служит R_2 после замещения R_1 постоянным сопротивлением с помощью спец. переключателя. Сигнал моста через 3-каскадный усилитель подается на сервомотор, связанный с R_3 и пером самописца. Прибор состоит из двух частей — надводной (находящейся на борту корабля) и подводной, соединенных между собой 3-жильным кабелем длиной 50 *м*. В подводной части смонтированы только R_1 и R_2. Точность прибора при определении солености 0,1‰ и т-ры 0,1°. Л. Абрамович

72026. **Прибор для разделения взвешенных в воздухе частиц с диаметром до 0,2 μ и для классификации их по размерам. Гёц** (An instrument for the quantitative separation and size-classification of airborne particulate matter down to 0.2 micron. Goetz Alexander), Geofis. pura e appl., 1957, **36**, № 1, 49—69 (англ.)

Прибор состоит из ротора со спиральным прямоугольным каналом, вращаемого электромотором со скоростью 25 000 об/мин. Вращающийся канал подсасывает аэрозоль, который движется по нему с небольшой относительной скоростью, непрерывно и ламинарно (Re ≈ 800). Под действием центробежных сил (~ 20 000 *g*) взвешенные частицы перемещаются радиально в согласии с законом Стокса, и можно заранее вычислить их траектории. На каждом участке съемной наружной стенки канала оседают частицы определенного класса с заранее известным наибольшим диаметром. При помощи ультрамикроскопа производится счет числа частиц каждого класса; наименьший диаметр учитываемых частиц ~ 0,2 μ. В. Дунский

72027. **Аппарат для перемешивания при опытах по адсорбции в жидкой фазе. Клуни, Джайлс** (Tumbling apparatus for liquid-phase adsorption experiments. Clunie A., Giles C. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 16, 481—482 (англ.)

При адсорбции из р-ров на твердых волокнистых или порошкообразных адсорбентах опрокидывание сосудов при вращении вокруг оси более эффективно, чем встряхивание, особенно для тяжелых порошков. Прибор позволяет одновременно вращать вокруг оси несколько пробирок в термостате под водой. Пробирки помещены в зажимах из фосфористой бронзы на латунном валу, приводимом в движение от ременной передачи. При работе с волокнистыми в-вами во избежание засорения пробирок адсорбент набивают в перфорированную гильзу, помещаемую в пробирку и свободно в ней перемещающуюся. Б. Анваер

72028. **Простая установка для электрохроматографии. Йокль** (Jednoduché zařízení pro elektrochromatografii. Jokl Vladimír), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 10, 593—595 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описано устройство прибора для электрохроматографии, без применения электродных сосудов; напряжение на бумажные полоски подводится через мостики из толстой фильтровальной бумаги, препятствующие загрязнению хроматограммы продуктами электродных р-ций. Система обертывается листовым игеллитом и охлаждается. При напряжении ~ 20 *в/см* низкомолекулярные соединения разделяются на этом приборе за < 1 час. В. Анохин

72029. **Препаративная хроматография на колонке Грикебо из фильтровальной бумаги. Фосс** (Präparative Chromatographie mit der GRYCKSBO-Filtrier-papier-Säule. Voss Helmut), Chemiker-Ztg, 1957, **81**, № 3, 77—79 (нем.)

Описана изготовляемая фирмой Грикебо колонка (К) для препаративного разделения в-в при хроматографии на бумаге. К состоит из рулона фильтровальной бумаги (весом 1,6 *кг*), плотно намотанной на полиэтиленовый стержень, помещенного в полиэтиленовый цилиндр с двумя крышками. Перед употреблением К пропитывается снизу р-ром, а затем обычным способом сверху вводится разделяемая смесь и р-р для вымывания. После разделения К регенерируется. В случае аминокислот за один прием можно разделить до нескольких граммов смеси. Л. Дмитренко

72030. **Сифоны с поплавком для непроводящих жидкостей. Бове** (Siphons a flotteur pour liquides non-conducteurs. Bové Josy), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 4, 354—356 (франц.; рез. англ., нем.)

Описано усовершенствование сифона для жидкостной хроматографии, предложенного ранее (РЖХим, 1956, 36349). В этой модели вместо стеклянной пластинки применено устройство с поплавком, замыкающим электрич. цепь, когда он доходит до упора, и останавливающим движение фракционирующего коллектора. Новая конструкция более прочна и надежна в работе. В. Анваер

72031. **Магнитно-компенсационный манометр. Алесковский А. М., Соловьев Ю. В., Андрушкевич В. С.,** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 1, 110—112

Предложен новый метод измерения давлений в диапазоне ~ 10^{-2} — 100 *мм* рт. ст., основанный на автоматич. стабилизации положения подвижного элемента, находящегося под действием измеряемого перепада давлений. В описанном манометре подвижным элементом служит перегородка сильфона, жестко связанная с емкостным датчиком, который подключен к электронной схеме. Напряжение с выхода электронной схемы подается на магнитно-электрич. систему, тяговое усилие которой компенсирует измеряемое давление. Основные преимущества описанного метода — независимость результатов измерений от рода газа, высокая точность и практич. безынерционность измерений. Л. Абрамович

72032. **Измерения малых давлений пара. I. Аппаратура и методы. II. Применение манометра Мак-Леода. Милаццо** (Misura delle piccole tensioni di vapore. Parte I. Apparecchi e metodi vari. Parte II. L'uso del manometro di Mac Leod. Milazzo Giulio), Rend. Ist. super. sanità, 1956, **19**, № 4-5, 322—341, 342—352 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

I. Обзор. Библ. 24 назв.

II. Описаны условия, необходимые для надежного измерения давления пара с помощью манометра Мак-Леода. Проведено сравнение величин давления пара различных в-в, измеренных манометром Мак-Леода и другими методами. Резюме автора

72033. **Усовершенствование метода Дюма для определения молекулярного веса. Андерсон, Шубин** (Improved Dumas method for molecular weight determination. Anderson Herbert H., Shubin Lester D.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 852—854 (англ.)

Предложено: 1) применять колбочки (К) без запаивания для жидкостей с т. кип. 105—200°; эти К

имеют настолько суженные горлышки, что диффузия газообразного соединения из К при погружении последней в горячую ванну на 2,5—3 мин. сводится к минимуму; К снабжена припаянными стеклянными «ушками», за которые она поддерживается при погружении в ванну; 2) применять для в-в кислого характера титрование после конденсации жидкости с добавлением фенолфталеина; 3) для CO_2 и Cl_2 применять вытеснение воздуха исследуемым газом посредством тонкостенного капилляра наружным диам. 1 *мм*. Приведен ряд примеров определения мол. веса различных в-в с помощью описанного метода.

Б. Анваер

72034. Простой регулятор давления, применяемый при микроопределении углерода и водорода. Эдер (Ein einfacher Druckregler für die Mikro-C-H-Analyse. (Kurze Mitt.). Eder Kurt), Mikrochim. acta, 1957, № 2, 224—225 (нем.)

При употреблении аппарата Прегля для определения С и Н (Pregl F. Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. Berlin, J. Springer, 1935, S. 23) применяемый в качестве регулятора давления стеклянный сосуд может быть модифицирован путем придания ему U-образной формы в одном из колен, закрытом пробкой с проходящей через нее запаянной с нижней стороны стеклянной трубкой; изменение глубины погружения этой трубки вызывает изменение давления в системе.

Т. Леви

72035. Метод зонального плавления органических веществ с применением кольцеобразной лодочки. Шильдкнехт (Ring-Zonenschmelzverfahren für organische Substanzen. Schildknecht Hermann), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 1, 23—26 (нем.)

Для очистки в-в методом зонального плавления разработан прибор, в котором по кольцеобразному охладительному желобу движется кольцеобразная лодочка клинообразного сечения из стекла, кварца или пластмассы. Прибор пригоден для работы с микро- или полумикроколичествами в-ва. Между сегментообразными холодильниками расположены 4 нагревателя, которые можно нагревать независимо друг от друга. Прибор пригоден и для исследования механизма процесса зонального плавления. В последнем случае к в-ву добавляются радиоактивные изотопы и над желобом помещается счетчик. Предусмотрена возможность применения инертного газа или вакуума для защиты от влажности. Рассмотрено получение чистейшего стеарилового спирта и исследован процесс отделения этого спирта от цетилового спирта, меченного C^{14}.

Б. Анваер

72036. Прибор для отбора проб газа при низких давлениях. Шаля В. В., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 4, 501

Предложен простой прибор (П) для отбора проб газа из реакционного объема при давлениях ниже атмосферного. П представляет собой вакуумный эксикатор (Э) с двумя кранами. Внутри Э помещается мешок из эластичной резины, который соединен с краном в крышке Э. Для отбора пробы сначала откачивают Э, а затем мешок. В мешок впускают газ из реакционного объема, затем в Э впускают воздух. Мешок вынимают и присоединяют к гребенке газоанализатора. Этот метод применялся к исследованию термич. крекинга метанола.

А. Бабад-Захряпин

72037. Регулятор температуры на термисторе. Проктор (Thermistor-operated temperature control. Proctor Charles M.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 2030—2032 (англ.)

Описан регулятор т-ры (рабочий диапазон 0—80°), чувствительным элементом которого служит термистор, включенный в одно из плеч видоизмененного моста Уитстона. Выходной сигнал моста через 2-каскадный усилитель с коэф. усиления 4500 подается на управляющее подогревателем тиратронное реле. Установка нужной т-ры осуществляется потенциометром. Терморегулятор может поддерживать в сосуде без тепловой изоляции т-ру воды на 15° выше комнатной с точностью до ±0,01° в течение 16 дней, а в сосуде с тепловой изоляцией т-ру воды, равную 42°, с точностью ± 0,001° в течение 24 час. Колебания питающего напряжения в диапазоне 100—130 *в* почти не оказывают влияния на работу регулятора.

Л. Абрамович

72038. Сухая камера малых размеров для приготовления образцов. Фибиг, Спенсер, Мак-Кой (Small dry box for sampling. Fiebig E. C., Spencer E. L., McCoy R. N.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 861 (англ.)

Для работы с гигроскопическими легко окисляемыми пирофорными в-вами предложена простая сухая камера, состоящая из обычной стеклянной воронки, поставленной на плоское основание. Под воронкой располагается предметный столик, на котором производят необходимые манипуляции с образцом через отверстие, проделанное в воронке. Через горло воронки пропускают струю N_2 со скоростью 5 *л/мин*. Сконструированы пружинные щипцы для открывания и закрывания крышек склянок внутри камеры.

А. Бабад-Захряпин

72039. Головка фракционирующей колонки. Пертел, Дюма, Силверстейн (Fractionating column head. Perthel Robert, Jr, Dumas Irving C., Silverstein Robert M.), Chemist Aaolyst, 1956, **45**, № 3, 82 (англ.)

Для описанной ранее колонки с вращающейся лентой (РЖХим, 1955, 49296) предлагается упрощенная и улучшенная конструкция головной части с игольчатым тефлоновым клапаном для регулирования стока конденсата.

В. Анохин

См. также: Спектрометр со штарковской модуляцией 70930—70933. Ядерный спектроскоп 70941. Электронный микроскоп 71011. Вакуумная установка 71046. Дифференциальный калориметр 71068. Масс-спектрометр с быстрой разверткой 71140. Устройство для измерения плотности газа 71164. Камера с вращающимся зеркалом 71171. Автоматическая установка непрерывного действия АП-1 для снятия поляризационных кривых 71236. Спектрограф КС-55 71932. Фотометрическая аппаратура для колич. опред. аминокислот при хроматографии на бумаге 24090Бх. Приспособление для элюции белка 24099Бх. Пламенный спектрофотометр Бекмана, модель ДV 24149. ИК-газоанализаторы 73500. Вискозиметр 73504. Изм. pH при высоком давлении 73503.

XUM

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

72040. **Химическая промышленность в Европе. Муральти** (L'industria chimica in Europa. Muralti Guido), Chimica, 1957, 33, № 1, 16—18 (итал.)

Обзор развития различных отраслей хим. пром-сти. Н. Ширяева

72041. **Экономическая оценка при разработке новых процессов. Саманиго, Нелсон** (Cost estimation in the development of a new process. Samaniego J. A., Nelson C. R.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 11, 471—473 (англ.)

На примере разработки технологич. схемы изомеризации бутана показано, каким образом крупные хим. компании подходят к решению вопроса стоимости нового процесса. Указывается, что в стоимость включаются: лабор. исследования, проектирование полузаводской установки и полузаводские испытания. Отмечается, что соотношение стоимостей лабор. испытаний, проектирования и полузаводских испытаний лежит в пределах 1 : 10 : 100. С. Крашенинников

72042 К. **Химические товары. Дрегер, Герман, Хольторп** (Artykuły chemiczne. Dreger Eugeniusz, Herman Wacław, Holtorp Marian. Warszawa, Polsk. Wydawn. Gospodarcze, 1956, 455 s., 36 zł.) (польск.)

См. также: Общая и неорганическая химия 71365, 71366

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

72043. **Удаление фторидов из диураната аммония с помощью обжига. Джонсон, Рутенкрогер, Бирс, Крёйцман** (Roasting to remove fluorides from ammonium diuranate. Johnson E. R., Rutenkroger E. O., Beers H. M., Kreuzmann A. B.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 11, 474—476 (англ.)

Кек (К) диураната аммония (I), получаемый в процессе извлечения U на Фернолдском рафинировочном заводе, содержит примеси фторидов (Ф). Примеси эти могут быть удалены прокалкой К при т-рах > 675°. Основные р-ции, определяющие процесс удаления Ф: $2U_3O_8 + O_2 + 3MF_2 + 3H_2O \rightarrow 6HF + 3MU_2O_7$; $MF_2 + H_2O \rightarrow MO + 2HF$. Имеет место также непосредственное взаимодействие I с Ф: $(NH_4)_2U_2O_7 + MF_2 \rightarrow MU_2O_7 + 2HF + 2NH_3$. Необходимая для протекания основных р-ций H_2O вносится с К, а также получается при термич. разложении I: $9(NH_4)_2U_2O_7 \rightarrow 2N_2 + 14NH_3 + 15H_2O + 6U_3O_8$. Подача в реакционную зону воздуха с перегретым паром, служащим дополнительным источником H_2O для р-ции, обеспечивает колич. удаление Ф. Влага может вводиться в зону р-ции при сжигании топочных газов непосредственно в печи. Полнота удаления Ф зависит от продолжительности прокалки, кол-ва водяного пара и степени его контакта с частицами К. Установлено, что обжиг К в кипящем слое, особенно при повышенном (до 15%) содержании Ф, является более эффективным, чем прокалка в лабор. муфельной или гребковой печи типа Герресгоффа. Библ. 5 назв. Л. Херсонская

72044. **Концентрирование тяжелого водорода посредством реакций обмена между газообразным хлористым водородом и жидкой водой. Метод общего фракционирования. Наканэ** (鹽化水素ガスと水との間の交換反應による重水素の濃縮. 完全還流法による. 中根良平), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу. Repts Scient. Res. Inst., 1955, 31, № 6, 405—408 (японск.)

Изучено применение р-ции хим. обмена между хлористым водородом (газовая фаза) и водой (жидкая фаза) для концентрирования D. Р-ция проводилась по принципу противотока в фракционной насадочной колонке; в качестве хим. конвертера использовался $SOCl_2$, который обычно применяется на обогащенном конце противоточной обменной системы. Разделение изотопов методом общего фракционирования в зависимости от давления и т-ры исследовано в стеклянной колонке, при этом получено максим. значение общего разделения $F = (D/H)_{дно} / (D/H)_{верх} = 20$.

Abstrs Kagaku-kenkyu-jo hokoku, 1955, 25, 23 В. Шацкий

72045. **Неорганическая химическая промышленность Франции. Производство графита для атомной промышленности. Герен** (L'industrie chimique minérale en France. La fabrication du graphite nucléaire. Guérin Henri), La Nature, 1957, № 3264, 154—156 (франц.)

См. также: Использование тепловых потерь в хим. пром-сти 72059. Химия воды реакторов 72389. Радиоактивные сточные воды 72397—72399, 72401. Отходы атомных реакторов 72400. Экстрагирование нитрата уранила 73460. Коррозия материалов ядерных реакторов 73388, 73419. Техн. безопасности при работе с радиоакт. в-вами 73515

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

72046. **О частных реакциях горения колчедана. Карцынель М. Б.**, Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 61—68

Из опытов найдено, что при всех т-рах процесс горения колчедана в основном протекает через первоначальную стадию образования окислов Fe. Образование $FeSO_4$ при низких т-рах является вторичным процессом, тем более полно протекающим, чем ниже т-ра и чем меньше скорость газа, омывающего колчедан. Н. Ширяева

72047. **Номограмма для определения растворимости двуокиси серы. Дейвис** (A handy nomogram for solubility of sulphur dioxide. Davis D. S.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 12, 420—421 (англ.)

Приведена номограмма для определения растворимости SO_2 в воде при 15—130° и общем давл. 10—10 000 *мм* рт. ст. Г. Рабинович

72048. **Получение серы и серной кислоты из сероводорода коксового газа. Литвиненко М. С., Вайсберг О. П.**, Тр. Харьковск. инж-экон. ин-та, 1956, 7, 45—51

Рассматривается вопрос о наиболее целесообразном способе очистки коксового газа от H_2S, особенно в условиях Донбасса и Приднепровья. Сравнение тех-

нико-экономич. показателей произ-ва H_2SO_4 из H_2S коксового газа по способу мокрого катализа на Макеевском з-де (РЖХим, 1957, 61032; 61033) и произ-ва H_2SO_4 обжигом колчедана показывает эффективность первого способа. На коксохим. з-дах целесообразно комбинировать очистку газа от H_2S с произ-вом H_2SO_4. Библ 6 назв. Г. Рабинович

72049. Перегонка серной кислоты. Листопадов В. В., Антропов Л. И., Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, 27, (41), 207—208

Описана аппаратура для получения х. ч. H_2SO_4, состоящая из реторты и приемника, соединенных с помощью шлифа, и вакуум-насоса. Для равномерного кипения и предотвращения перебросов к-ты в тубус реторты вставляется полая притертая пробка (дана схема), через которую ко дну реторты подсасывается воздух, кол-во которого регулируется краном. Г. Рабинович

72050. Об оптимальном составе нитроз башенных сернокислотных систем. Баранов А. В., Гладушко В. И., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 12—24

Исследовано влияние т-ры и состава нитроз при конц-ии N_2O_3 3—10%, H_2SO_4 (исходной) 78,4—83,2% на скорость кислотообразования (СК). Опыты проводили в безнасадочной колонке при конц-ии SO_2 в газе 8,5—9,5%. Выведено общее ур-ние зависимости коэф. СК от состава нитрозы и т-ры. Установлено существенное влияние нитрозности на СК; снижение СК при повышении конц-ии H_2SO_4 (исходной), а также при понижении т-ры можно компенсировать повышением нитрозности. Для стабилизации процесса и снижения расхода HNO_3 циркулирующие нитрозы должны содержать 8—10% N_2O_3 при конц-ии H_2SO_4 (исходной) 83—84%. Разграничение процессов кислотообразования и абсорбции окислов N не обосновано; для снижения азотооборота необходимо максимально сочетать эти процессы в продукционной зоне, для чего наряду с повышением конц-ии H_2SO_4 и снижением т-ры следует увеличить соотношение свободного объема к поверхности насадки в этой зоне. Г. Рабинович

72051. О массопередаче и кинетике кислотообразования в жидкой фазе нитрозных сернокислотных систем. Варламов М. Л., Кричевская Е. Л., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 4, 520—528

Для определения влияния различных факторов (содержания SO_2 в газе и N_2O_3 в к-те, т-ры, плотности орошения g и др.) на отдельные стадии нитрозного процесса результаты лабор. и заводских исследований ряда авторов были пересчитаны по ур-нию Белопольского (Ж. прикл. химии, 1946, 19, 10—11) для случая абсорбции, сопровождающейся обратимой р-цией 1-го порядка по отношению к поглощаемому газу, при условии постоянства конц-ии активного компонента [окислов N (ОА)] в жидкой пленке. Рассчитанные для различных условий значения констант Генри H, коэф. диффузии SO_2 в нитрозе $D_{ж}$, констант скорости кислотообразования $K_2 = N^2/H^2p^2D_{ж}B$ (1), частных коэф. массоотдачи в жидкой фазе $k_{ж}$ хим. фактора $\beta = N/Hk_{ж}\ p$ (N — интенсивность кислотообразования, p — парц. давление SO_2, B — конц-ия активного компонента поглотителя), учитывающего увеличение скорости абсорбции в жидкой фазе в результате протекания р-ции, приведены на графиках и в таблицах, из которых следует: при окислении SO_2 нитрозой в заводских условиях сопротивление газовой фазы невелико и составляет 2—4% для 1-й реакционной башни и 26—28% для 2-й. β изменяется от 8,3 до 37,3; высокие значения β показывают, что кислотообразование протекает в основном вблизи поверхности раздела фаз. Благодаря протеканию хим. р-ции в жидкой фазе абсорбция SO_2 ускоряется в десятки раз. K_2 для 1-й башни 1600—2200 *м³/кг.моль.мин.*, для 2-й 6200—6400. K_2 возрастает при увеличении g (в лабор. условиях) до определенного предела, а затем остается постоянной; чем выше нитрозность тем больше g, при которой достигается предельная K_2; расчет K_2 по ур-нию (1) возможен только при высоких g. Отклонения при низких g объясняются различием конц-ий активной формы ОА в основной массе нитрозы и у поверхности раздела фаз и закреплением H_2SO_4 вблизи этой поверхности, вызывающим снижение конц-ии активной формы ОА. При постоянной конц-ии исходной H_2SO_4 (р-рителя N_2O_3) K_2 возрастает с увеличением нитрозности вследствие понижения конц-ии H_2SO_4 в орошающей нитрозе. Приведены также результаты расчетов кинетики процесса при 100%-ном SO_2. Библ. 18 назв. Г. Рабинович

72052 П. Способ получения серы плавлением из руды. Сайто, Киути, Кавамура (硫黄鑛の溶融製錬法 齋藤有可, 木内健, 川村勉) 三菱金屬鑛業株式會社, [Мицубиси киндзоку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 56, 10.01.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 6, 4668 (англ.)].

1 *т* S-руды, содержащей 81% S, и 210 *кг* 50%-ной H_2SO_4 нагрели при 130°, отделили находящуюся сверху расплавленную S, рекристаллизовали ее и получили 695 *кг* S (99,8%-ной). Можно применять также р-ры H_3PO_4, $C_3H_5(OH)_3$ и $CaCl_2$ в отдельности и в смеси. Г. Рабинович

72053 П. Способ очистки газовой смеси от кислых газов (Procédé pour éliminer des gaz les acides faibles volatils) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1109722, 1.02.56

Очистку газовой смеси от H_2S и CO_2 проводят в 2 ступени: в 1-й ступени (или нижней части) абсорбера применяют частично регенерированный р-р абсорбента, в частности алькацида, подаваемый в большом кол-ве, а во 2-й ступени (или в верхней части) абсорбера — полностью регенерированный р-р, который подается в меньшем кол-ве и поступает затем во 2-ю ступень (вниз) абсорбера. Пары, отходящие при регенерации р-ра из абсорбера 2-й ступени, используют для регенерации р-ра из абсорбера 1-й ступени. Регенерацию можно также проводить в одном аппарате; для этого отработанный р-р подают через 2 теплообменника в верх регенератора, в низ которого поступает пар. Частично регенерированный р-р отводят из середины регенератора, а полностью регенерированный р-р — снизу. Эти р-ры через разные теплообменники и холодильники поступают на абсорбцию 1-й и 2-й ступени. Приведена схема. Г. Рабинович

См. также: Свойства H_2S 72540. H_2S из $CaSO_4$ 72359

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

72054. Производство газа для синтеза аммиака методом глубокого охлаждения. Хьюджилл (Ammonia synthesis gas by low temperature separation. Hugill J. T.), Chem. in Canada, 1957, 9, № 2, 25—32 (англ.)

Приведены схемы и описание установок: 1) для разделения воздуха с получением: а) O_2 под давл. 34 *ати* (для неполного окисления природного или нефтяного газа по способу Тексако) и чистого N_2; б) N_2, содержащего < 0,005% O_2; 2) для промывки жидким N_2; а) газа, полученного по способу Тексако с последующей конверсией CO; б) отходящих газов переработки нефти. Г. Рабинович

ХИМ

72055. Вопросы технического прогресса в азотной промышленности. Костандов Л. А., Хим., наука и пром-сть, 1956, **1**, № 6, 602—605

Рассматриваются вопросы расширения сырьевой базы азотной пром-сти СССР, разработки новых технологич. схем, применения более производительного оборудования и его рационального размещения, ассортимента удобрений. Г. Рабинович

72056. Новый завод по производству азотистых удобрений.— (Giant Calspray plant ready to go.—), Commerc. Fertilizer, 1956, **93**, № 5, 40—42 (англ.)

Описаны з-ды в Ричмонде (шт. Калифорния): 1) компании Standart Oil Co. of California производительностью 300 *т/сутки* NH_3 (конверсией природного газа по способу Келлога) и 250 *т/сутки* HNO_3 (по измененному способу Дюпона); 2) и компании California Spray-Chemical Corp., перерабатывающего продукцию 1-го з-да в удобрения. См. также РЖХим, 1957, 48520. Г. Рабинович

72057. Получение электролитического водорода для производства азотных удобрений. Нора (Electrolytic hydrogen for nitrogenous fertilizers. Nora Oronzio de), Chem. Age India, 1957, 8, № 1, 115—116 (англ.)

Сообщается о строительстве в Индии на базе электролитич. H_2 2 з-дов синтетич. NH_3 производительностью 300 и 45 *т/сутки*; на 1-м з-де будут получать 8—10 *т/год* D_2O. Приведены данные о развитии в Италии произ-ва синтетич. NH_3 на базе электролитич. H_2 и описание электролизера Нора. Г. Рабинович

72058. Теплоемкость водных растворов азотной кислоты. Кхарбанда (Specific heat of aqueous solutions of nitric acid. Kharbanda O. P.), Industr. Chemist, 1957, **33**, № 385, 136—137 (англ.)

Приведена номограмма для определения теплоемкости водн. р-ров HNO_3 для конц-ий от 0 до 100% и т-р от —40 до +160°. Библ. 5 назв. Г. Рабинович

72059. Использование тепловых потерь в химической промышленности. Киву (Recuperarea pierderilor de căldură în industria chimică. Chivu Gh.), Energetica (Romîn.), 1956, **4**, № 10, 464—470 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассматриваются возможные пути утилизации потерь тепла в различных отраслях хим. пром-сти (тепло горячих отходящих газов и рекуперационных установок, тепло вторичного пара, конденсата, охлаждающей воды и т. п.). Дан ряд примеров использования рекуперации тепла при произ-ве азота. Я. Матлис

72060 К. Азот. Медведовский В. И. М., АН СССР, 1957, 166 стр., илл., 2 р. 50 к.

72061 П. Способ и аппарат для поглощения аммиака из газовой смеси (Process and apparatus for recovery of ammonia from an ammonia containing gas) [Koppers Co., Inc.]. Англ. пат. 739145, 26.10.55

Аппарат состоит из кристаллизатора, расположенного вокруг него абсорбера, сепаратора тумана и вакуум-испарителя, установленных по одной вертикальной оси. Коксовый газ проходит абсорбер, стояк и сепаратор. Жидкость из нижней части абсорбера, а также из вакуум-испарителя подается насосом в кристаллизатор, откуда отводятся кристаллы $(NH_4)_2SO_4$, а маточный р-р направляется в вакуум-испаритель. Свежая H_2SO_4 подается в смолоотделитель, куда по перетоку из верхней части абсорбера поступает также р-р. Избыток жидкости из промежуточного сборника подается насосом на разбрызгивание в стояк. Приведена схема и указаны другие варианты конструкции аппарата. Г. Рабинович

72062 П. Получение гидразина. Ганнинг, Макдоналд (Hydrazine production. Gunning Harry E., McDonald Charles Cameron) [Illinois Institute of Technology]. Пат. США 2736694, 28.02.56

Смесь паров NH_3 и Hg, движущуюся со скоростью $\geqslant$ 100 *м/сек* (до 200 *м/сек*) при т-ре от —20 до +40° (комнатной) и давл. 0,35—7 *ата* (1 *ата*), подвергают действию дихроматич. света с длиной волн 1849 и 2537 A при продолжительности экспозиции < 0,01 сек. (0,001—0,0001 сек.), но достаточной для фотосенсибилизации и возбуждения атомов Hg; немедленно после этого конденсируют газы для фиксации продуктов р-ции. Выход N_2H_4 до 72%, считая на израсходованный NH_3. Г. Рабинович

См. также: Автоматизация аммиачного произ-ва 73486

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

72063 П. Способ производства соды (Process for the manufacture of Na_2CO_3) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 723108, 2.02.55

Na_2CO_3 получают разложением $NaHCO_3$ в псевдоожиженном слое (ПС) ранее полученного Na_2CO_3, создаваемым потоком CO_2 (воздуха, пара или их смеси). ПС нагревают расположенными в нем змеевиками с поверхностью нагрева $\geqslant$62 *м²* на 1 *т/час* Na_2CO_3 (продукции) и давлении насыщ. пара < 17,5 *ат*. Для начала разложения достаточна т-ра 90°, соответствующая давлению пара 0,7 *ат*, а для окончания разложения при нормальной работе необходима т-ра $\geqslant$150°. Целесообразно работать с 2 и более ПС: в 1-м — при 90—140°, в последнем — при т-ре$\leqslant$ 170° (140—160°). Скорость потока в направлении разгрузочного конца ограничивают для обеспечения нахождения $NaHCO_3$ в ПС в течение 1—2 час. ($\geqslant$20 мин.). Для этого могут служить змеевики, но можно также применять одну или несколько перегородок, которые делят аппарат на 2 или более отделений, работающих при разных давлениях пара и т-рах. Предпочтительно подавать в ПС $NaHCO_3$ в виде рассыпчатой смеси с сухим $NaHCO_3$. Можно также применять влажный $NaHCO_3$, полученный в аммиачно-содовом процессе, и проводить смешение с сухим $NaHCO_3$, возвращаемым из ПС и из циклона для улавливания пыли, в замкнутой системе с улавливанием выделяющего NH_3. Часть очищ. газа, состоящего главным образом из CO_2, возвращают с помощью газодувки в ПС, а остальную направляют на произ-во соды. В аппарате можно получать тяжелую соду, подавая легкую соду (вместо $NaHCO_3$), смешанную с водой. Продукт можно охлаждать в ПС с помощью спец. змеевиков. Г. Рабинович

72064 П. Способ получения хлористого водорода. Херод (Sposób wytwarzania chlorowodoru. Herod Kazimierz). Польск. пат. 37981, 15.07.55

NH_4Cl, полученный при аммиачно-содовом процессе, высушивают и сублимируют в аппарате из кислотоупорного материала, напр. из стали или Cu-Ni-сплава, при 335° и нормальном давлении, причем NH_4Cl диссоциирует на HCl и NH_3. Полученную смесь газов пропускают при 400° под давл. 0,01—5 *ат* над катализатором — Pt или Fe-окисью, вызывающим разложение NH_3 без разложения HCl. Для удаления остатка NH_3 (0,5%) газы пропускают через H_3PO_4, а затем сжимают их до 200 *ат*, причем при комнатной т-ре конденсируется сухой HCl. После отделения его и поглощения оставшихся следов HCl при пропускании через CaO газовую смесь $N_2 + 3H_2$ направляют на

синтез NH_3. Можно также поглощать HCl из газовой смеси водой. При применении этого способа для произ-ва соды требуются в качестве сырья только NaCl и CO_2; на 1 *кг* соды получается 0,7 *кг* HCl (~2 *л* HCl-к-ты) без каких-либо отходов. Е. Бруцкус

См. также: Техн. безопасности при работе с каустической содой 73516

ЭЛЕМЕНТЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

72065. Поглощение окислов азота содовым раствором в пенном аппарате для производства нитрата натрия. Позин М. Е., Копылев Б. А., Бельченко Г. В., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 36, 120—132

Опыты по определению оптимального режима (к.п.д. и коэф. абсорбции *K*) при поглощении окислов N (содержание в газе 0,1—2%) р-ром соды проводили в лабор. пенных аппаратах с 1 и 2 полками. При увеличении скорости газа от 0,5 до 3 *м/сек* к.п.д. одной полки-решетки уменьшается от 30 до 16%, а *K* увеличивается, достигая величины 1860 *кг/м²час кг/м³*, что в 6—7 раз больше *K* для лабор. насадочной колонки и в 20—25 раз больше *K* для заводских скрубберов. При увеличении интенсивности потока жидкости от 1 до 3 *м³/м час* к. п. д. и *K* увеличивается незначительно. При увеличении высоты порога, подпирающего жидкость на решетке, к.п.д. и *K* увеличиваются, но возрастает гидравлич. сопротивление. При $w = 1$ *м/сек*, и увеличении конц-ии абсорбента от 5 до 20% Na_2CO_3 к.п.д. уменьшается от 26 до 16%; соответственно уменьшается *K*. При $w = 1$ *м/сек*, и повышении начальной конц-ии окислов N в газе от 0,05 до 1,4% к.п.д. возрастает от 8 до 25%; поэтому в произ-ве HNO_3 целесообразно увеличить уд. объем щел. абсорбции. Результаты опытов в 2-полочном аппарате хорошо согласуются со значениями, рассчитанными на основании данных для однополочного аппарата.

Г. Рабинович

72066. Заводской способ получения рапной окиси магния с малым содержанием окиси кальция. Пельш А. Д., Тр. Всес. н.-и. ин-та галургии, 1956, вып. 31, 3—27

Технологическая схема получения MgO такова: жженый доломит измельчается мокрым помолом до –0,5 *мм*. Смачивающей средой служит бессульфатная рапа $MgCl_2$. В процессе механич. измельчения происходит гашение и начинается р-ция, в результате которой пульпа саморазогревается; далее полученную крупчатую пульпу разбавляют и перемешивают в течение 1½ часа; потом фильтруют готовую пульпу, содержащую избыток извести, и частично промывают образовавшийся на фильтре кек исходным рассолом $MgCl_2$. Влажный кек, поступающий с фильтров, обжигают. На стадии обжига все твердые известковые составляющие кека легко переходят в растворимую форму $CaCl_2$. Малое содержание CaO в конечном продукте достигается благодаря обжигу. Далее выходящий из обжиговой печи спек MgO промывают водой. Продуктом является отжатая на фильтре влажная магнезиальная паста. Н. Ширяева

72067. Производство магнезии из морской воды. Брэдли (The production of magnesium from sea water. Bradley Alan L.), Engr and Foundryman, 1956, **21**, № 1, 62—65 (англ.)

Разработан новый способ осаждения Mg из содержащихся в морской воде (МВ) $MgCl_2$ и $MgSO_4$ р-цией с обожженным доломитом. МВ предварительно обрабатывают известковым молоком в отстойнике Дорра для удаления HCO_3^-; осадок $CaCO_3$ отделяют в песочном фильтре. Обожженный доломит дробят до размера ~8,5 *мм* и гасят CaO водой, взятой в таком кол-ве, что избыток ее испаряется за счет тепла р-ции; MgO при этом не изменяется. Полученную смесь $Ca(OH)_2$ + + MgO (I) подвергают воздушной сепарации для удаления более крупных и тяжелых частиц примесей ($CaCO_3$, $CaSO_4$ и др.). Очищ. МВ смешивают с I и подают в отстойник для осаждения $Mg(OH)_2$. Пульпу из отстойника фильтруют на вращающемся дисковом вакуум-фильтре с фильтровальной тканью из нейлона. При получении MgO для огнеупоров пасту $Mg(OH)_2$ + + MgO с фильтра обжигают до спекания во вращающихся печах при 1650°, причем масса частично плавится и гранулируется. Продукт содержит >90% кристаллич. MgO (периклаза) и не подвергается действию атмосферной влаги. Г. Рабинович

72068. Проблемы производства глинозема. Дахзельт (Probleme der Tonerde-Industrie. Dachselt Ernst), Forsch. und Fortschr., 1956, **30**, № 12, 360—364 (нем.)

Кратко освещены проблемы произ-ва глинозема для алюминиевой пром-сти, рассмотрены способы переработки глиноземсодержащих руд (главным образом способ Байера) и утилизации отходов. А. Леонов

72069. О влиянии примесей, накапливающихся в алюминатных растворах, на процесс их разложения. Вольф Ф. Ф., Серебренникова О. В., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 28—35

Исследовано влияние P, V, S, Ga и Mo на процесс декомпозиции алюминатных р-ров. Опыты проводили в стальных стаканах с завинчивающимися крышками емк. 250 *мл*, вращающихся в воздушном термостате. Продолжительность процесса 72 часа. «Затравкой» служила заводская гидроокись в кол-ве, соответствующем затравочному отношению, равному единице. Разложение алюминатных р-ров проводилось при 45°. По окончании перемешивания маточные р-ры отделялись от гидроокиси Al фильтрацией и подвергались объемному анализу. Из опытов установлено, что примеси P, V, Ga, Mo и S (сульфатной) не оказывают практически какого-либо влияния на степень разложения алюминатных р-ров. Библ. 9 назв.

Н. Ширяева

72070. К вопросу о механизме влияния незначительных добавок некоторых веществ на процесс растворения гидроокисей алюминия в щелочах. Вольф Ф. Ф., Левкович Ф. М., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 24—27

Проведен ряд опытов по изучению кинетики растворения геля $Al(OH)_3$ в щелочи и влияния на кинетику его растворения некоторых добавок. Из данных опытов следует, что добавки CaO и $CaCl_2$ не оказывают существенного влияния на процесс растворения геля; были найдены в-ва, ускоряющие растворение гидраргиллита в щелочи: AlF_3, $FeCl_3$, $CaCl_2$, CaF_2, Na_2CO_3, Na_2SO_4; в-ва, замедляющие растворение гидраргиллита — $BaCl_2$, $AlCl_3$. Изучалась также скорость растворения в щелочи бёмита и диаспора. Установлено, что способность к растворению в NaOH (20% Na_2O) при 90° у бёмита в ~2 раза меньше, чем у гидраргиллита; а у диаспора — в 8 раз меньше, чем у бёмита.

Н. Ширяева

72071. Циклический способ получения углекислого основания свинца. Кушнир М. М., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 11, 1746—1747

Предлагаемый метод предусматривает использование маточных р-ров, содержащих NH_4CH_3COO (I) и небольшие кол-ва Pb, для регенерации $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$.

ХИМ

В реактор заливают маточники I. Конц-ию р-ра I доводят до 200 *г/л* (путем разбавления или упарки р-ра). Затем растворяют рассчитанное кол-во PbO, добавляя небольшими порциями в кипящую реакционную смесь при интенсивном перемешивании. Полученный $Pb(CHCOO)_2 \cdot Pb(OH)_2$ фильтруют. В отфильтрованный р-р загружают $(NH_4)_2CO_3$ с целью осаждения $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (II), который промывают, сушат при 125° до содержания Pb в продукте $< 79\%$ и измельчают. Таким образом получение II из PbO дает возможность заменить более дорогой уксуснокислый Pb.
Н. Ширяева

72072. Химическое обогащение марганцовых шламов. Бучукури Я. Г., Тр. Груз. политехн. ин-та, 1956, № 5 (46), 79—91 (рез. груз.)

Из многочисленных способов хим. обогащения Mn-руд в шламов наибольшего внимания заслуживают: 1) выщелачивание или спекание Mn-руд и шламов солями аммония; 2) выщелачивание сернистой к-той; 3) выщелачивание восстановительных руд или шламов серной к-той. При изучении извлечения Mn путем сульфидизации и растворения образовавшегося сульфида в H_2SO_4 опыты проводили с газовыми смесями $H_2S + CO_2$ и с коксовым газом коксохим. з-да. Коксовый газ для опытов отбирали после бензольного скруббера. Опыты показали высокую поглотительную способность Mn-шламов по отношению H_2S в восстановительной среде; на степень сульфидизации конц-ия H_2S влияния не оказывает. Mn-шлам брали измельченный, размером зерен 0,5 *мм* и ниже. Степень сульфидизации и соответственно степень извлечения сульфидированного Mn серной к-той весьма высокая при высокой объемной скорости газа. Mn в шламе, выполняя роль очистителя газа от H_2S, переходит из окисных соединений в MnS, хорошо растворяемый в H_2SO_4 с образованием $MnSO_4$, который перерабатывают на сульфат аммония и окислы Mn. Таким образом имеется возможность объединить два важных процесса — очистку горючих газов от H_2S и хим. обогащение Mn-шламов, что дает толчок к использованию ныне теряемых в большом кол-ве отходов Mn-пром-сти.
Н. Ширяева

72073. О кинетике разложения хлоридов кобальта, никеля и меди кислородом. Тихонов А. И., Смирнов В. И., Срывалин И. Т., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 167—176

Исходными материалами исследования являются: $CoCl_2$ (45,3% Co), $NiCl_2$ (45,2% Ni), $CuCl_2$ (46,95% Cu) и автогенный кислород (98,0% O_2) или атмосферный воздух. Опыты проводились в интервале т-р от 300 до 650°. $CoCl_2$ и $NiCl_2$ в атмосфере O_2 (воздуха) неустойчивы и разлагаются с образованием соответствующих окислов. В атмосфере O_2 процесс протекает интенсивнее, чем в атмосфере воздуха. При т-рах выше 500—550° хлориды по убывающей интенсивности разложения располагаются в следующем порядке: $CoCl_2$, $NiCl_2$ и $CuCl_2$. В атмосфере O_2 (воздуха) наиболее устойчивой является Cu_2Cl_2, а наименее прочным соединением — $CoCl_2$. Следовательно, в продуктах хлорирующего обжига Cu должна присутствовать преимущественно в форме легко растворимых хлоридов и оксихлорида, а Co и Ni — в форме нерастворимых окислов.
Н. Ширяева

72074 К. Симпозиум по калию, 1954—1955. Доклады на годичном собрании Бюро технических советников Международного института по поташу. Т. 1; 2. (Potassium symposium, 1954—1955; papers read at the annual meetings of the Board of techn. advisers of the International Potash Institute. Bern, 1955—1956, 2 vols. each 22 Fr.) (англ.)

72075 П. Способ изготовления деталей клапана для аппаратуры, предназначенной для работы с расплавленным кальцием. Банус (Method for preparing valve parts for apparatus for handling molten calcium. Banus Mario D.) [Metal Hydrides Inc.]. Пат. США 2740730, 3.04.56

Предложен способ изготовления деталей (Д) клапана для аппаратуры, работающей с жидким Ca при 900—950°. Клапанное приспособление состоит из седла (С) и пробки (П), способной при перемещении прижиматься к С или выходить из него. С и П выполнены из сплава, обладающего хорошей коррозионной устойчивостью при высоких т-рах, в частности из хромоникелевой ($\sim$ 8—11% Ni и $\sim$ 18—20% Cr) нержавеющей стали. С и П (или по крайней мере одну из этих Д) предварительно подвергают действию расплавленного металлич. Ca. Эту обработку ведут в закрытой емкости в атмосфере инертного газа при т-ре $\sim$ 1000°. Эта т-ра выше рабочей, но ниже т-ры ($\sim$1050°), при который сплав корродирует. Время обработки должно обеспечивать диффузию металлич. Ca вглубь поверхностей Д, соприкасающихся друг с другом. Обработанные Д извлекают из расплава и охлаждают в инертном газе, после чего очищают отмывкой в разб. HNO_3.
Л. Херсонская

72076 П. Вскрытие бокситов растворами едкого натрия. Вригге, Ленерт, Гинсберг (Verfahren zum Aufschließen von Bauxiten mit Natronlauge. Wrigge Friedrich Wilhelm, Lehnert Gerhard, Ginsberg Hans) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 954327, 13.12.56

Предложен способ использования тепла автоклавной смеси при переработке бокситов на глинозем по способу Байера. По окончании вскрытия, не снижая давления, автоклавную смесь передают в приемник, где она смешивается с рассчитанными (для получения необходимых т-ры и конц-ии) объемами промывного р-ра и слабого щелока.
Л. Херсонская

72077 П. Способ получения чистого сульфата таллия. Моравец (Verfahren zur Gewinnung von reinem Thalliumsulfat. Morawietz Wilhelm) [Duisburger Kupferhütte]. Пат. ФРГ 954236, 13.12.56

Загрязненный Tl или его сплав с другими металлами (Cd, Pb, Zn, In, Cu) растворяют обычным способом в металлич. Hg. Полученную амальгаму (А) обрабатывают 70—100%-ной H_2SO_4 (т-ра между 70° и т. кип. H_2SO_4, непрерывное перемешивание) и вводят окислитель (O_2 или O_2-содержащие газы, кислоты-окислители и их соединения). Из А в р-р первым переходит Tl. Окончание его выделения сопровождается скачком потенциала ($\sim$0,3 *в*), после чего обработку А прекращают. А может подвергаться анодному окислению, причем электролитом служит конц. H_2SO_4. Окисление проводят также с помощью соединений Hg или тех металлов, которые содержатся в исходном материале в качестве примесей, либо с помощью сульфата Tl, загрязненного этими металлами. Соотношение А и H_2SO_4 (с учетом конц-ии Tl) рассчитывают таким образом, чтобы р-р содержал 20—65% Tl. Такой р-р охлаждают и отделяют выделившийся $TlHSO_4$, который затем обрабатывают водой, переводя в Tl_2SO_4. Tl_2SO_4 отфильтровывают и промывают. Фильтрат, содержащий H_2SO_4, вместе с промывными водами и маточным р-ром после фильтрования $TlHSO_4$, возвращают после упаривания в цикл для растворения А. Если исходный сплав содержит Zn, его выделяют из А путем предварительной окислительной обработки А в водн. р-ре.
Л. Херсонская

72078 П. Способ получения чистого кремния. Шефер (Verfahren zur Herstellung von reinem Silicium. Schäfer Harald) [W. C. Heraeus G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 950848, 18.10.56

XUM

Предварительно очищенный Si обрабатывается парами SiJ_4 при давл. выше ~65 *мм* рт. ст. и т-ре в интервале между 1000° и т-рой плавления Si. При этом образуется летучее соединение SiJ_2. В области более низких т-р SiJ_2 разлагается и выделяется весьма чистый Si. SiJ_4 может быть получен непосредственно в реакционной зоне из Si и J_2 и направлен на циркуляцию, напр. с потоком газа-носителя. В качестве исходного материала лучше применять SiO — конденсат, получаемый при вакуумной обработке смеси технич. Si и SiO_2; при т-рах 1000—1300° SiO вновь полностью распадается на Si и SiO_2, с которой уходят все кислородсодержащие примеси. Стенки реакционной камеры выполняются из Si-содержащих в-в (SiO_2, SiC), либо из графита.
Л. Херосонская

72079 П. Способ получения чистого четырехфтористого кремния. Ш е л ь, Ш м и д т (Verfahren zur Herstellung von reinem Siliciumtetrafluorid. S c h e e l K u r t, S c h m i d t H a n s W e r n e r) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ, 953970, 13.12.56

Отходящие газы процесса вскрытия фосфоритов H_2SO_4 или H_3PO_4 промывают, как обычно, водой. Образующуюся в промывных аппаратах смесь водн. кремнефтористоводородной к-ты (I) и суспензии кремнекислоты (II) обрабатывают конц. H_2SO_4. Выделяющийся при этом SiF_4 направляют на промывку в насадочную колонну, орошаемую H_2SO_4; разб. H_2SO_4 с этой операции используют для вскрытия исходного материала. Если фосфориты бедны по II и отходящие газы содержат HF, к I добавляется некоторое кол-во II.
Л. Херсонская

72080 П. Способ получения четыреххлористого титана. С а в а д а, Ф у д з и и (四鹽化チタニウムの製造法. 澤田誠二, 藤井幸一, 日本曹達株式會社, Нихон сода кабусики кайся]. Японск. пат. 264, 20.01.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 6, 4667 (англ.)]

450 *г* NaCl плавят при 900° и добавляют 20 *г/час* TiO_2 и порошка древесного угля 6 *г/час* до покрытия соли. В расплав вдувают 63 *г/час* Cl_2 и получают 42 *г/час* 99%-ного $TiCl_4$. Выход 87,9%.
Г. Рабинович

72081 П. Способ и установка для получения фосфорной кислоты кристаллической, чистой и безводной (Procédé de fabrication d'acide phosphorique en cristaux, pur et anhydre, et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé) [La Fonte Electrique S. A.]. Франц. пат. 1096385, 20.06.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 6, 1327 (франц.)]

Водному р-ру H_3PO_4 придают значительную поверхность и нагревают его сверху, предпочтительно с помощью источника ИК-излучения, для испарения воды и достижения конц-ии ⩽ 68% P_2O_5 (до 71% P_2O_5), а затем охлаждают для кристаллизации, оставляют кристаллы расти до размера ⩾ 1 *мм* и отделяют их от маточного р-ра.
Е. Бруцкус

См. также: Получение U_3O_8 71336. Травматизм при произ-ве $KMnO_4$ 73517

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

72082. Обзор работ по приготовлению фосфóров. Т р а п е з н и к о в а З. А., Пробл. соврем. физ. Сб. перев. и обз. ин. период. лит., 1957, № 1, 78—94

Обзор. Библ. 39 назв.
Н. Ширяева

72083 П. Люминесцентный состав. Х а т а, А в а ц у (螢光體. 秦卓也, 粟津健三), [三菱電機株式會社, Мицубиси дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 70, 10.01.56

Смесь 6 молей MgO и 1 моля As_2O_5 (основание) активируют Mn. Затем добавляют 0,02—5% Li, K и (или) Na.
Г. Рабинович

72084 П. Способ получения люминесцентно чистого для анализа фторида кальция. Г у т х е й л ь (Verfahren zur Herstellung von lumineszenz- und analysenreinem Calciumfluorid. G u t h e i l E m i l). Пат. ГДР 11824, 9.07.56

CaF_2 (I), применяемый для изготовления люминофора галофосфата кальция, получают из природного размолотого плавикового шпата многократной обработкой 10%-ной HCl при 80° и последующей промывкой водой. Отмытый от Cl^- и высушенный I прокаливают при 600° 8 час. Продукт содержит незначительные следы Cu, Mn, Mg, $5 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-5}$ *г* Fe на 1 *г* I и не содержит SiO_2.
М. Шапочник

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

72085. Регенерация отработанных алюмосиликатных катализаторов путем химических добавок. С о к о л ь с к и й Д. В., Б а т т а л о в а Ш., Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1956, 10, 69—71

Для повышения активности отработанных алюмосиликатных катализаторов (К) типа Гудри были испробованы следующие активирующие добавки: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $TiCl_4$, $(NH_4)_2WO_4$, $Zn(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, $(NH_4)_2MoO_4$, NH_4VO_3, $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Введение активатора осуществлялось путем пропитки К соответствующим р-ром; кол-во сухой соли составляло 1—2% от веса К. Наиболее активными по выходу бензиновой фракции выкипающей до 200°, оказались К, пропитанные р-рами солей Al и Ti (выход до 42%). Добавки ZrO_2 неэффективны, MoO_3 снижает активность; К с добавками солей Cr, V и W обладают ароматизирующими свойствами.
Л. Херсонская

72086. Боксит как осушитель для влажного хлора. Часть II. Электронографическое исследование боксита. Р а м а с в а м и, К а л ь я н а м, Б х а т т а ч а р и я (Bauxite as a drying agent for wet chlorine gas from electrolytic cells: Part. II — Electron microscope studies of bauxite. R a m a s w a m y S., K a l y a n a m N., B h a t t a c h a r y a D. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, № 10, B533—B535 (англ.)

Образцы сырого и активированного боксита, применяемого для осушки хлора, исследовались под электронным микроскопом с целью обнаружения структурных изменений в процессе активации. Показано, что в частицах активированного боксита нет сквозных пор. Часть I см. РЖХим, 1957, 34938.
Л. Херсонская

72087. О приготовлении активных окислов марганца для ускорения окисления парафина воздухом. П е р ч е н к о А. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 2, 22—24

Смесь, содержащая разные парафины (60 ч. смоляных буроугольных парафинов к 40 ч. нефтяных) и неомыляемые, окислялась перманганатом, вводимым в кол-ве 0,07% от веса окисляемой смеси, а окислы — в кол-ве 0,1% (в пересчете на Mn). Из опыта установлено, что окислы Mn как катализаторы процесса могут иметь разную активность в зависимости от т-ры и продолжительности их прогрева перед применением. Найдено, что для получения высокоактивных окислов Mn со стабильной активностью их нужно предварительно подвергнуть термич. обработке, вливая в течение 1 часа 10%-ную водн. суспензию в нагретую до

120° смесь и затем выдерживая при той же т-ре еще ~1,5 часа. Н. Ширяева

72088 П. Способ получения твердых катализаторов, кислых или с кислой реакцией в результате гидролиза. Василеску (Verfahren zur Herstellung fester, saurer bzw. infolge Hydrolyse sauer wirkender Katalysatoren. Vasilescu Virgiliu). Пат. ГДР 12531, 2.01.57

Катализаторы для р-ций, протекающих с отщеплением воды, получают, нанося на твердый носитель кислые или гидролизующиеся с выделением к-ты соединения, нерастворимые (или малорастворимые) в исходных и конечных продуктах р-ции (сильные карбоновые к-ты, кислые соли, соли сильных к-т и слабых оснований и т. д.). В качестве носителя применяют шамот, пемзу, Al_2O_3, силикагель и др.; нанесение катализатора производится обычным путем. Полученные материалы очень активны, устойчивы при повышенных т-рах и могут использоваться в непрерывных процессах. В частности, шамот, пропитанный толуолсульфокислотой (р-р ее 100 вес. ч. в 250 ч. дистил. воды на 400 вес. ч. шамота) позволяет проводить этерификацию карбоновых к-т и спиртов при 175°. Л. Херсонская

72089 П. Способ получения мелкозернистых окислов металлов или их смесей. Андрих, Клёпфер (Verfahren zur Herstellung von feinverteilten Metalloxyden und deren Gemischen. Andrich Kurt, Kloepfer Harry) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 952891, 22.11.56

Мелкозернистые окислы металлов, в частном случае смешанные с SiO_2, получают гидролитич. расщеплением летучих хлоридов (I) металлов или их смесей водяным паром в присутствии воздуха. Водяной пар, участвующий в р-ции, получают предварительно при сжигании H_2 и H-содержащих газов, паров или распыленных жидкостей; теплоту р-ции используют для подогрева воздуха и паров I перед введением их в реакционную камеру. Гидролиз проводят при т-рах 250—650°, преимущественно 350—550°; повышение т-ры способствует получению более мелкозернистых материалов. Конц-ия I составляет 20—250 (обязательно < 1000) г на 1 $м^3$ общего объема инертного газа. Водяной пар применяют в 5—50 (лучше 10—30)-кратном избытке против теоретич. Время пребывания компонентов в зоне р-ции не превышает 15 сек. (1—8 сек.). Полученные окислы выделяют из газовой фазы с помощью циклонов или термоустойчивых фильтров при т-ре, превышающей точку росы легко конденсирующегося продукта р-ции (HCl). Для удаления адсорбированных I окислы подвергают обработке водяным паром при т-рах 200—560°, лучше 320—380°. Приведена схема аппарата. Л. Херсонская

72090 П. Катализаторы из окиси молибдена. Шварценбек (Molybdena catalyst. Schwarzenbek Eugene F.) [The M. W. Kellogg Co]. Пат. США 2739133, 20.03.56

Патентуется каталитич. состав из смеси 5—95 вес.% (60—90) не имеющего галогена компонента, содержащего каталитич. агент на носителе, и 95—5 вес.% (40—10) компонента, имеющего галоген (F). Последний состоит из каталитич. компонента на носителе. В качестве каталитич. агента употребляются Mo или его окислы, а в качестве носителя — Al_2O_3 и SiO_2. В. Шацкий

72091 П. Катализаторы десульфурации (Desulphurisation catalyst) [The British Petroleum Co. Ltd]. Австрал. пат. 166575, 2.02.56

Для введения F в катализатор из молибдата Co обрабатывают в реакторе катализатор F-содержащим соединением при повышенной т-ре. Затем распределяют F равномерно по всему катализатору. В. Шацкий

См. также: Катализаторы: для обработки углеводородов 72545; для производства акрилонитрила 72603; приготовление 72623. Бентонитовые глины как катализаторы эмульсионного окисления кумола 71187. Тетрафторборат серебра как катализатор электрофильного замещения в ароматическом ядре 71181

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

72092. Производство сульфата аммония на новом английском коксохимическом заводе.— (Ammonium sulphate production at Britain's most modern carbonisation plant.—), Fertil. and Feed. Stuffs J. 1957, 46, № 8, 357—358, 361 (англ.)

Описана установка на з-де Avenue Carbonisation and Chemical Plant в Уинджеруорсе, около Честерфилда, перерабатывающая слабую NH_3-воду з-да и привозную конц. NH_3-воду в $(NH_4)_2SO_4$ (45 т/сутки) по непрямому способу. Установлены 2 аммиачных колонны диам. 1,8 *м*, каждая из 2 секций: I — свободного и II — связанного NH_3. Из I секции NH_3 поступает в сатуратор, а из II — в дефлегматор-конденсатор; кенденсат из дефлегматора возвращается в колонну; конц. NH_3-вода из конденсатора направляется в хранилище. Теплота газов, выходящих из сатуратора, используется в темлообменниках аммичных колонн. После отделения от маточного р-ра в центрифуге кристаллы $(NH_4)_2SO_4$ поступают в сушилку, куда можно подавать конц. NH_3-воду и водяной пар для нейтр-ции остаточной к-ты. Г. Рабинович

72093. Сернокислотное разложение фосфатов. Позин М. Е., Копылев Б. А., Тен Се-Ден, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 36, 5—50

Исследована зависимость скорости разложения (СР) подольского фосфорита (Ф) серной к-той от разных факторов. Интенсивное перемешивание увеличивает СР лишь при величине частиц Ф > 0,15 *мм*. При повышении т-ры от 50 до 90° время полного разложения Ф 50%-ной H_2SO_4 при скорости перемешивания 300 об/мин и соотношении твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 4 сокращается в ~13 раз, составляя при 90° 30 мин. Возрастание СР при увеличении тонины помола Ф объясняется как увеличением поверхности контакта фаз, так и сравнительно меньшей толщиной пленки $CaSO_4$ на частицах меньших размеров. Основными факторами, определяющими СР, являются конц-ия H_2SO_4 в пульпе и Т : Ж. При уменьшении Т : Ж СР увеличивается, что объясняется главным образом уменьшением степени пересыщения системы $CaSO_4$. В зависимости от Т : Ж изохроны растворения Ф для различных конц-ий H_2SO_4 характеризуются или максимумом, или минимумом. Оптимальная конц-ия H_2SO_4, дающая максим. степень разложения Ф («зона активации»), обнаружена экспериментально при Т : Ж = 1 : 6 и 1 : 3; при Т : Ж ⩽ 1 : 10 обнаружена лишь область конц-ий с миним. степенью разложения («зона пассивации»), так как максимумы лежат в области предельных значений конц-ий к-ты (очень разб. и очень конц. р-ров). Исследована зависимость СР апатита (А) от конц-ии H_2SO_4 и метода смешения реагентов. Максим. степень разложения А достигается при оптимальной конц-ии (~62%) H_2SO_4; при повышении конц-ии до 65% СР снижается. В условиях, имитирующих непрерывное смешение (при двойном замесе), СР по сравнению с периодич. сме-

шением (одинарным замесом) увеличивается. В лабор. условиях максим. эффективность непрерывного смешения в отношении СР достигается при 2-кратной дозировке А и раздельной подаче в смеситель 50 и 75%-ной H_2SO_4 в кол-вах, соответствующих оптимальной конц-ии и норме. Максим. скорость вызревания суперфосфата (СФ) соответствует оптимальной конц-ии H_2SO_4 (61,7%). Степень разложения А при вызревании СФ, полученного при непрерывном замесе реагентов, выше, чем для СФ, полученного при периодич. смешении. При получении СФ методом двойного замеса при раздельной подаче 50 и 75%-ной H_2SO_4 при норме 110% можно через 3 суток достичь степени разложения А 93—93,5%. Е. Бруцкус

72094. Формулы для расчета вызревания суперфосфата. Воль (Formula de calcul al evolutiei superfosfatului. Wohl A.), Rev. chim., 1957, 8, № 1, 20—28 (рум.; рез. русск., нем.)

Предложены ф-лы, позволяющие на основании аналитич. данных рассчитать содержание водорастворимой и усвояемой P_2O_5 в неполностью вызревшем суперфосфате. Приведено сравнение вычисленных и эксперим. значений, а также статистич. анализ отклонений. Отмечено теоретич. и практич. значение ф-л. Библ. 9 назв. Е. Бруцкус

72095. К вопросу очистки экстракционной фосфорной кислоты от солей магния с целью применения ее в производстве двойного суперфосфата. Шпунт С. Я., Воскресенский С. К., Архипова Л. Н., Мостович Ф. Е., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 2, 270—271

Результаты изучения диаграммы равновесия системы $MgO - P_2O_5 - H_2SiF_6 - H_2O$ при 25° показали, что при добавлении к экстракционной H_3PO_4 (I), полученной из фосфоритов Каратау, стехиометрич. кол-ва 10—12%-ной H_2SiF_6 (II) при 25° осаждается $\sim$93% MgO в виде $\sim$100%-ного крупнокристаллич., хорошо фильтрующегося $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ (III). Опыты по совместной упарке I и II при 80—90° в аппарате типа Хемико до конц-ии 38—39% P_2O_5 в горячей к-те (до конц-ии 45—46% P_2O_5 в холодной к-те) показали, что отношение ($MgO : P_2O_5$). 100 в упаренной к-те снижается до 3%. Конц-ия H_3PO_4 при охлаждении повышается за счет отвода $6H_2O$ при осаждении III и испарения воды. Для регенерации II смешивают III с неочищ. I и прокаливают при 300—350°, причем выделяются SiF_4 и HF, которые поглощаются водой с получением р-ра II; твердый остаток состоит из $Mg(H_2PO_4)_2$ (IV), являющегося удобрением. Применяя I, упаренную и очищ. до отношения ($MgO : P_2O_5$) $100 \leqslant 6\%$, для разложения фосфорита можно получить двойной суперфосфат (ДС) с хорошими физ. свойствами и содержанием 92,3% P_2O_5 в усвояемой форме после 10-суточного вызревания. Приведена схема очистки I от солей Mg и получения ДС и IV. Из 1 *т* фосфорита в замкнутом цикле получается (в *кг*): ДС 662, IV (с содержанием $\sim$57% P_2O_5) 200 и III 64. Е. Бруцкус

72096. Использование данных кинетики и растворимости апатита для расчета оптимальных условий получения двойного суперфосфата. Сообщение 3. Краснов К. С., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 1, 25—32

На основе данных по растворимости в системе $CaO - P_2O_5 - H_2O$ (I) и по кинетике разложения апатита в насыщ. р-рах этой системы рассчитаны оптимальные условия получения двойного суперфосфата и теоретически обоснованы факты, установленные рядом исследователей. Незначительное влияние т-ры при смешении компонентов на разложение апатита в камере объясняется тем, что скорость разложения апатита в р-рах системы I практически не зависит от т-ры ввиду суммарного действия антагонистич. эффектов, вызываемых повышением т-ры: ускорения взаимодействия H^+-ионов с апатитом и одновременного снижения конц-ии H^+-ионов в р-ре. Оптимальная конц-ия исходной H_3PO_4 равна 54—55% P_2O_5. Безуспешность попыток добиться высоких коэф. разложения при создании незагустевающих пульп объясняется: высокой степенью нейтр-ции к-ты в образующейся при разложении жидкой фазе, вследствие чего на первой стадии процесс тормозится; прекращением процесса разложения при дозревании из-за образования непроницаемых пленок $CaHPO_4$ на зернах апатита. Библ. 18 назв. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 7489. Е. Бруцкус

72097. Завод фосфата аммония по способу Дорр-Оливер. Хорн (Dorr-oliver ammonium phosphate plant. Horn Walter R.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 1, 39—40 (англ.)

Описан пущенный в 1954 г. з-д Missouri Farmers Association в Джоплине, шт. Миссури, производительностью 70 000 *т* гранулированных конц. полных удобрений. H_3PO_4 получают сернокислотной экстракцией в системе из 2 предварительных смесителей и 3 экстракторов. Гипс отделяется на конвейерно-лотковых вакуум-фильтрах. H_3PO_4, содержащую 32% P_2O_5, упаривают в однокорпусных установках при давл. 0,1 *ата* до различной конц-ии вплоть до 55% P_2O_5. Для предупреждения осаждения $CaSO_4$ и кремнефторидов на поверхности испарительной камеры и трубок кипятильника применяется циркуляция к-ты. Пульпу фосфатов NH_4 или смеси последних с $(NH_4)_2SO_4$ получают в 3 реакторах с мешалками, где H_3PO_4 или ее смеси с H_2SO_4 нейтрализуются безводн. NH_3. Путем изменения соотношения $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$ получают удобрения 11-48-0 и 16-20-0 (наиболее распространенные), а также 19-19-0, 19-38-0, 13-39-0, 16-48-0, и полные удобрения типа 14-14-14, 14-28-14, 12-36-12 и 10-20-20 (добавка К-солей). Т-ру р-ции регулируют испарением воды, содержащейся в пульпе, и продуванием воздуха. Выделяющиеся при р-ции газы и пары проходят башню, орошаемую слабой H_2SO_4, а затем выбрасывают в атмосферу. Пульпа из 3-го реактора поступает в горизонтальный смеситель с двумя валами, на которые насажены лопатки, где смешивается с большим избытком готового продукта — измельченной крупной и мелкой фракциями; при этом образуются гранулы необходимого размера, которые проходят прямоточную барабанную сушилку и подаются элеватором на грохот. Е. Бруцкус

72098. Азотнокислотное разложение апатито-нефелиновой руды. Позин М. Е., Сабо Э., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 36, 93—119

Исследования кинетики разложения нефелинового концентрата 20—56%-ной HNO_3 при 50° показали, что этот процесс протекает в течение 2—3 мин. В лабор. опытах разложения хибинской апатито-нефелиновой руды >90% P_2O_5 и Al_2O_3 извлекались при следующих условиях: размер зерен руды —0,5 +0,1 *мм*, HNO_3 40%-ная в кол-ве 140 *г* на 100 *г* руды, т-ра 50—60°, время разложения 2 часа. Нерастворившийся остаток составляет 24—27% от веса руды. Большая часть F осаждается в виде Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 и отделяется вместе с остатком. При ступенчатой нейтр-ции азотнокислотной вытяжки аммиаком осаждаются: I фракция (pH = = 1,0—1,8), содержащая фосфаты Al, Fe, Ca и редких земель. Степень осаждения составляет 40—50% P_2O_5 и 67—75% Al_2O_3 от общего кол-ва находившегося в р-ре; II фракция (pH = 3,5—4,5), содержащая $CaHPO_4$, который после отделения, промывки и сушки является готовым продуктом. Маточный р-р, содержащий NH_4NO_3 и $Ca(NO_3)_2$, можно переработать известными методами. При выщелачивании осадка I фракции аммиаком можно извлечь 45—50% P_2O_5, при 2-м выщелачивании 17—20% и 3-м 6,5% P_2O_5; при выщелачивании

ХИМ

в автоклаве при 170° выход не увеличивается. При выщелачивании I фракции NaOH с избытком 25—30% в р-р переходят 93—96% Al_2O_3 и 80—85% P_2O_5. Из алюминатного р-ра, отделенного от красного шлама, при охлаждении (до 0—15°) кристаллизуется 70—85% P_2O_5 в виде $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (готовый продукт), не содержащего Al_2O_3 при использовании стойких алюминатных р-ров. Для полного обесфторивания алюминатный р-р обрабатывают известковым молоком, причем P_2O_5 осаждается в виде $Ca_3(PO_4)_2$ (готовый продукт); содержащего немного Al_2O_3 (1—2% начального кол-ва). Из обесфторенного р-ра известными методами получают Al_2O_3. Предложена схема комплексной переработки апатито-нефелиновой руды азотнокислотной экстрацией с получением преципитата, NH_4NO_3, Al_2O_3 и других продуктов. Приведено сравнение этой схемы со схемами раздельного произ-ва указанных продуктов из апатитового и нефелинового концентратов, полученных флотацией руды. Е. Бруцкус

72099. Предупреждение слеживания гранулированных удобрений. Р е й с т р и к (Overcoming a caking tendency in granulated fertilizers. R a i s t r i c k B e r n a r d), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 12, 34—35, 115, 117 (англ.)

Приведены результаты лабор. и производственных опытов, проведенных Scottish Agricultural Industries (Эдинбург, Шотландия). Наиболее надежным и удобным методом для определения влияния влажности является измерение давления водяного пара над гранулами, выраженное в виде относительной влажности, так как максим. безопасная влажность значительно изменяется с изменением состава. Удобрения с малым содержанием суперфосфата требуют более тщательной сушки. Для устранения слеживания NPK-удобрений относительная влажность должна быть $\leqslant 30\%$, что требует снижения влажности всей продукции (а не в среднем) до $\leqslant 1\%$; это может быть достигнуто при непрерывной безостановочной работе установки и постоянных условиях произ-ва. Мелочь не оказывает влияния на слеживание; ее следует удалять из продукта по другим причинам. Эффективное гранулирование снижает кол-во ретура; это позволяет проводить тщательную сушку при большей скорости прохождения материала и пониженной загрузке сушилки. Е. Бруцкус

72100 П. Кристаллизация нитрата аммония. С е й м а н (Crystallization. S a e m a n W a l t e r C.) [Tennessee Valley Authority]. Пат. США 2737451, 6.03.56

В вертикальном кристаллизаторе поддерживают непрерывную циркуляцию суспензии кристаллов NH_4NO_3 в р-ре со средним пересыщением 0,36 *г/л*. Верхняя часть слоя суспензии разделена на 2 зоны цилиндрич. перегородкой, по высоте равной $^1/_6$—$^1/_3$ высоты кристаллизатора; внешняя зона (отмучивания) имеет значительно большую поверхность, чем внутренняя. Из внутренней зоны отводят суспензию крупных и средних кристаллов в насыщ. р-ре в таком кол-ве, что содержимое всей системы оборачивается 0,3—0,6 раз в 1 мин. Эту суспензию вместе со свежим р-ром подают насосом в вакуум-выпарной аппарат, расположенный над кристаллизатором, выпаривают до пересыщения 0,96—1,68 *г/л* и возвращают суспензию по барометрич. трубе, проходящей по центральной оси кристаллизатора, в низ последнего. Большая часть (80—95%) этой суспензии поступает в верхнюю внутреннюю зону, а остальное — в зону отмучивания, откуда р-р перетекает через верхний край перегородки, находящийся ниже уровня жидкости, во внутреннюю зону, создавая в зоне отмучивания скорость потока 0,18—0,54 *м/мин*; суспензию относительно мелких кристаллов в насыщ. р-ре из зоны отмучивания отводят в бачок для растворения их при добавлении острого пара. Полученный р-р с помощью вышеуказанного насоса подают в выпарной аппарат. Суспензию относительно больших кристаллов отводят из нижней части кристаллизатора с помощью эрлифта. Приведена схема. Г. Рабинович

72101 П. Получение синтетических удобрений. Б а б а, А б э (化成肥料製造法. 馬場義郎, 阿部三郎), 東洋高壓工業株式會社, Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 19, 6.01.56

Смешанные кристаллы $(NH_4)_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ (9 : 2,9) 500 *кг*, природный фосфат 500 *кг* и H_2SO_4 (62,5%-ную) 500 *кг* смешали и получили 1500 *кг* удобрения, содержащего (в %): N общего 5, P_2O_5 общей 10 и K_2O общей 4,5. $(NH_4)_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ получали по способу, описанному в японск. пат. 372, 1955 г. (РЖХим, 1957, 23774). Г. Рабинович

72102 П. Способ получения полного удобрения, улучшающего структуру почвы. Л и н з е р, М а й р, Л ё к к е р (Verfahren zur Herstellung eines bodenverbessernden Voll-Düngemittels. L i n s e r H a n s, M a y r H u b e r t, L ö c k e r H e r b e r t) [Österreichische Stickstoffwerke A.-G]. Австр. пат. № 183092, 10.09.55 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 20, 14252—14253] (англ.)

Удобрение получают из органич. в-в, содержащих гумус, напр. из торфа, торфяной почвы, ила или сапропеля, и обработанных NH_3. К указанному добавляют фосфаты NH_4 или щел. металлов, предпочтительно $(NH_4)_2HPO_4$, или Са-фосфаты, напр. $CaHPO_4$ или $Ca(H_2PO_4)_2$, а также водорастворимые удобрения, содержащие анионы, осаждающие Са, напр. сульфаты, сульфиты, карбонаты, бисульфиты или бикарбонаты. Рекомендуются K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, K_2SO_3, $KHSO_4$, $(NH_4)_2SO_3$ или NH_4HSO_3. Е. Бруцкус

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

72103. Достижения в развитии сельскохозяйственных химикатов. (I). Ц о й С а м Ё р, С е Б ё н С е п (농약발전의최신성과 (I) 최삼열,서병섭) 화학과화학공업. Хвахак ка хвахак коноп, Химия и химическая промышленность, 1957, **1**, № 1, 40—45 (кор.)

Обзор. Фунгициды, инсектициды и родентициды. Ю. Баскаков

72104. Производство и применение химических средств защиты растений в США. Обзор зарубежн. лит. за 1952—1956 гг. У н а н я н ц Т., Хим. средства защиты растений. Сб. перев. и обз. из ин. период. лит., 1957, № 1, 5—12

Обзор. Библ. 10 назв. И. Мильштейн

72105. Пятый год контроля за ядохимикатами, применяемыми для защиты растений. М а р к к у л а (Viides vuosi kasvinsuojeluaineiden tarkastusta. M a r k k u l a M a r t t i), Maatalous, 1957, **50**, № 2, 32—34 (финск.)

Государственный контроль за продажей с.-х. ядохимикатов проводится в Финляндии 5-й год. За это время проверено ≈ 700 препаратов, в том числе 110 в 1956 г. Официально одобрены из них 358, а разрешение на продажу выдано для 139. Продолжаются контрольные опыты с пентахлорнитробензолом и малатионом. Из гербицидов испытано 37 препаратов, в том числе новые препараты по борьбе с пыреем и гербициды сплошного действия. М. Тойкка

72106. Борьба с вредителями и болезнями растений в садоводстве. П а н н е л л (Garden pest control. P a n n e l l A. G.), North. Gardener, 1957, **11**, № 3, 13—16 (англ.)

72107. Установка по производству амида фторуксусной кислоты. Ф и л л и п с (Plant for the manufacture of fluoroacetamide. P h i l l i p s M. A.), Chem. Age, 1957, **77**, № 1971, 673—674 (англ.)

Описывается промышленная установка по произ-ву амида фторуксусной к-ты (I — к-та) из $ClCH_2CONH_2$ и KF нагреванием последних в высококипящем р-рителе (хлорированный углеводород). I применяют в качестве системного инсектицида (Tritox), фумиганта, а также для произ-ва Na-, Ca- и Ba-солей I, являющихся эффективными родентицидами. Приведены схема установки и фотографии. Н. Дабагов

72108. Препарат FCH_2 с OONa для уничтожения крыс. Х у а н Ч э н - у (殺鼠莉—氟乙酸鈉. 黄承武), 化學通報 Хуасюэ тунбао, 1957, № 2, 6—10 (кит.)

Обзор. Библ. 32 назв. Ю. Баскаков

72109. Новые препараты для уничтожения крыс. Д а й к с т р а (New weapons for rodent control. D y k s t r a W a l t e r W.), Pest Control, 1957, **25**, № 1, 16, 18, 20 (англ.)

Испытывается новый родентицид — антикоагулянт дифацинон (I) (препарат U-1365), представляющий собой 2-дифенилацетилиндандион-1,3. I значительно токсичнее других родентицидов этой группы. Его токсичность зависит от вида животных, их пищи и физ. условий. Обсуждаются вопросы техники применения родентицидов. К. Швецова-Шиловская

72110. Токсикология ANTU альфанафтилтиомочевины О п л и ш т и л, Я н е ч е к, Г р у л и х (Příspěvek k toxikologii ANTU alfanaftylthiomočoviny). O p l i š t i l M., J a n e č e k A., G r u l i c h J.), Veterinářství, 1957, **7**, № 3, 79—80 (чешск.)

Приведены данные по токсичности α-нафтилтиомочевины для грызунов и домашних животных. Ю. Баскаков

72111. Системные инсектициды. К а т р а й т (Systemic insecticides. C u t r i g h t C. R.), Amer. Fruit. Grower, 1957, **77**, № 2, 20, 22 (англ.)

Краткий обзор. Ю. Б.

72112. Значение устойчивых к инсектицидам рас насекомых — переносчиков болезней. Б а с в а й н (The significance of insecticide-resistant strains: with special reference to pests of medical importance. B u s v i n e J. R.), Bull. Organis. mond. santé, 1956, **15**, № 3—4—5, 389—401 (англ.; рез. франц.)

Обзор. Рассмотрены общие вопросы устойчивости насекомых к инсектицидам, способы определения устойчивости. Приведены случаи возникновения устойчивых рас и обсуждается вопрос о причинах возникновения, способах предотвращения и преодоления устойчивости. Библ 32 назв. Ю. Фадеев

72113. Прошлое, настоящее и будущее инсектицидов. Т р а у т (Insecticides — their past, present and future. T r o u g h t T. E. T.), Chemist and Druggist, 1957, **167**, № 4016, 151—152 (англ.)

Обзор. Синтетич. неорганич. и органич. инсектициды, акарициды, яды растительного происхождения, масла для зимнего и летнего опрыскивания. Формы применения препаратов. М. Галашина

72114. Влияние сроков опрыскивания масляными препаратами на урожай и качество сока лимонов из двух садов в Южной Калифорнии. Р и л, Д ж е п с о н, У э д д и н г (Effect of timing of oil spray applications during the fall on juice quality and yield of lemons in two orchards in southern California. R i e h l L. A., J e p p s o n L. R., W e d d i n g R. T.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 1, 74—76 (англ.)

72115. 2,4,6-Трихлорфенол в техническом ГХЦГ. Фунгицидная активность технического ГХЦГ. I. К у м а д з а в а, С а к а к и б а р а, Н а к а д з и м а, Т а к э и (BHC原末中の2,4,6-Trichlorophenolについて.BHC原末の殺菌性に關する研究. I. 熊澤善三郎, 榊原篤, 中島稔, 武居三吉), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1957, **22**, № 1, 214—219 (японск.; рез. англ.)

Технический ГХЦГ (I) разделен на α-, γ- и δ-фракции (II). В свою очередь II разделена на нейтр. (III) и кислую части (IV), имеющую сильное фунгистатич. действие. Из IV выделен 2,4,6-трихлорфенол (V) (т. пл. 66—67°). По силе фунгистатич. действия против *Ophiobolus miyabeanus* компоненты I и их аналоги располагаются в следующем порядке: V, IV > II, III > γ-гептахлорциклогексан, δ-ГХЦГ, α-гептахлорциклогексан > γ-ГХЦГ. Разработан метод колич. определения V в I с помощью УФ-спектроскопии. Содержание V в I зависит от метода получения I. В образце I, полученном пропусканием Cl-газа в C_6H_6 при освещении солнечным светом, V больше, чем в I, приготовленном обычным способом. К. Бокарев

72116. О причинах недостаточного действия ГХЦГ на мух в Севастополе. Ш у р а - Б у р а Б. Л., Мед. паразитол. и паразитарн. болезни, 1957, **26**, № 1, 26—31 (рез. англ.)

Среди севастопольской популяции мух обнаружены мухи повышенной устойчивости к ДДТ и ГХЦГ. И. Мильштейн

72117. Разработка методов и форм применения гексахлорана в ветеринарии. П а х а р ь к о в А. Г., Тр. Ставропольск. краевой н.-и. вет. ст., 1956, 3, 155—189

Описаны способы получения высокоэффективных водн. эмульсий и концентрата — эмульсии ГХЦГ на креолиновой и мылонафтевой основах, для борьбы с клещами — переносчиками гемоспоридиоза. Б. Акимов

72118. Химические и агротехнические методы защиты кукурузы от проволочников. М е г а л о в В. А., Кукуруза, 1956, № 9, 43—45

При обработке 1 *ц* предварительно смоченных семян кукурузы (СК) 12%-ным дустом ГХЦГ к ним прилипает ≈ 4—4,5 *кг* дуста, что на 19% понижает всхожесть СК. Обработка яровизированных СК уменьшает всхожесть на 50—60%. При севе протравленными СК в ранние сроки лучшее предохранение от проволочника дает доза 0,5 *кг* 12%-ного дуста ГХЦГ на 1 *ц* семенного материала. И. Мильштейн

72119. К вопросу об устойчивости комнатных мух к препаратам ГХЦГ. Л е в и е в П. Я., Мед. паразитол. и паразитарн. болезни, 1957, **26**, № 1, 22—25 (рез. англ.)

В опытах контактирования со стеклянной пластинкой, обработанной суспензией ГХЦГ в дозе 0,3—0,5 *г/м²* т-ра 24—31°), мух (*Musca domestica vicina* (Macq.), несколько поколений родителей которых соприкасались с ГХЦГ, показали, что однократные контакты последовательных поколений мух с ГХЦГ приводят к повышению процента выживающих особей. Опыты многократного контактирования мух с ГХЦГ в течение индивидуальной жизни показали, что после каждого контакта процент выживших мух возрастает. М. Галашина

72120. Хозяйственная эффективность производственного опыта по затравке почвы ГХЦГ против личинок западного майского хруща в питомниководческом совхозе имени Сергея Лазо Киперченского района МССР. П о л и в ц е в Ф. П., Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 155—157

72121. Действия гексахлорциклогексана в почве на рост и урожай зерновых. Ц у б о и, К о б а я с и, И с а и, Н о г у т и (土壤中のBHCが作物の生育. 收量に及ぼす影響. 坪井武夫, 小林尚, 以西信夫, 野口義弘), 應用昆蟲, Оё контю, J. Appl. Entomol., 1956, **12**, № 4, 177—189 (японск.; рез. англ.)

При посеве опыленных ГХЦГ (доза 0,4 *кг/га* γ-изомера) семян голого ячменя их прорастание резко снижалось. ГХЦГ в дозе 1 *кг/га* наносил ущерб урожаю

ячменя. При внесении в почву ГХЦГ предотвращал прорастание ячменя в дозе 1,32 *кг/га* и нарушал развитие корней в дозе 0,4—0,5 *кг/га*. У арбузов на участках, где ранее выращивался обработанный ГХЦГ ячмень, наблюдалось нарушение ветвления плетей в ранние фазы роста. ГХЦГ повреждает рис, возделываемый после арбузов. Л. Стонов

72122. Хлорорганические инсектициды, нанесенные на строительные блоки, служащие для жилищного строительства в различных странах. Сообщение I. Потеря эффективности ДДТ. Сообщение II. Абсорбция ДДТ. Алессандрини, Мосна, Плакуччи (Ricerche sul comportamento di alcuni insetticidi organici clorurati spruzzati su blocchi costituiti di materiali diversi usati per la costruzione di abitazioni in vari paesi. Nota I. Perdita di efficacia del DDT. Nota II. Assorbimento del DDT. Alessandrini Maria E., Mosna E., Placucci G.), Rend. Ist. super. sanità, 1956, **19**, № 11, 1001—1035; 1036—1060 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Строительные блоки различного состава, применяемые для жилстроительства на Ближнем Востоке, опрысснуты 5%-ной суспензией инсектицида, содержащего 75% ДДТ. Из посаженных на такие блоки самок *Aëdes aegypti* в течение первых 2—4 недель после опрыскивания погибло 100%, далее инсектицидность блоков упала (10% гибели насекомых через 6—9 недель). Содержание ДДТ на поверхности блоков падало вследствие поглощения ДДТ блоком; абсорбция ДДТ зависела только от пористости блока, но не от его хим. состава. К. Герцфельд

72123. *Spodoptera mauritia* на газонной траве и борьба с ней. Бесс, Ота (The lawn armyworm and its control. Bess Henry A., Ota Asher), Hawaii Farm Sci., 1957, **5**, № 3, 4—5 (англ.)

При борьбе с личинками *Spodoptera mauritia* (Boisduval) на газонной траве высокий эффект дало опрыскивание 0,5—0,6%-ной суспензией смачивающегося порошка или эмульсией ДДТ (~ 2000 *л/га*); 0,25—0,3%-ная эмульсия хлордана при равной норме расхода рабочей жидкости оказалась мало эффективной. Л. Бочарова

72124. Токсичность ДДТ для крысиной блохи *Xenopsylla cheopis*. Неценгевич М. Р., Мед. паразитол. и паразитарн. болезни, 1957, **26**, № 1, 34—39 (рез. англ.)

Изучено действие ДДТ на крысиную блоху (КБ) *Xenopsylla cheopis*. При 1-часовом контакте при т-ре ~20° полная гибель КБ через 24 часа отмечена при дозе ДДТ от 0,1 *г* до 2 *г* чистого в-ва на 1 *м*². Контакт 15 сек.— 5 мин. не обеспечивает гибели всех КБ в течение нескольких суток при расходе ДДТ 2 *г* на 1 *м*². При 4—6° эффективность действия ДДТ не снижается, при 30—32° гибель КБ, при достаточном контакте с отравленной поверхностью, наступает в более короткие сроки, чем при комнатной или пониженной т-рах. И. Мильштейн

72125. К вопросу о появлении устойчивости у комнатных мух к препаратам ДДТ. Загребельный Л. Ф., Мед. паразитол. и паразитарн. болезни, 1957, **26**, № 1, 31—33 (рез. англ.)

Как показали систематич. наблюдения в одних и тех же помещениях, обработанных через разные сроки детойлем, снижение эффективности препаратов ДДТ по отношению к комнатным мухам в период с 1951 по 1954 г. объясняется появлением и постепенным повышением у мух устойчивости к ДДТ. М. Галашина

72126. Динамика численности паутинных клещей и их хищника стеторуса на плодовых деревьях, обработанных препаратами ДДТ. Иванова Н. А., Тр. Всес. ин-та защиты раст., 1956, вып. 7, 147—153

72127. Прожорливая моль. Джонсон (The ghost that eats so heartily. Johnson G. C.), Grower, 1957, **47**, № 8, 484 (англ.)

В борьбе с молями *Hepialus lupulinus* и *H. humuli*, повреждающими декоративные растения, рекомендуют опыление ДДТ. Ю. Фадеев

72128. Доказательство соединения полигенных элементов на основе изучения устойчивости дрозофил к ДДТ. Кинг (Evidence for the integration of the gene pool from studes of DDT resistance in Drosophila. King James C.), Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol. 20. New York, 1955, 311—316. Discuss., 316—317 (англ.)

72129. Предпосевная обработка семян ГХЦГ и ДДТ для защиты всходов от блошек. Шапиро И. Д., Тр. Всес. ин-та защиты раст., 1956, вып. 7, 87—112

72130. О влиянии обработок ГХЦГ и ДДТ на химический состав капусты. Иконникова А. М., Тр. Всес. ин-та защиты раст., 1956, вып. 7, 154—159

72131. Характер действия альдрина и дильдрина в *Periplaneta americana* (L.). Джаннотти, Меткаф, Марч (The mode of action of aldrin and dieldrin in Periplaneta americana (L.). Giannotti Oswaldo, Metcalf Robert L., March Ralph B.), Ann. Entomol. Soc. America, 1956, **49**, № 6, 588—592 (англ.)

Проведено предварительное изучение характера действия альдрина (I) и дильдрина (II) в *Periplaneta americana* (L.). I и II наносились при помощи микрошприца в ацетоновом р-ре на дорзальную жилку крыла или вводились методом инъекции через мембрану между 3-м и 4-м сегментом брюшка. LD_{50} при экспозиции 120 час. составляет: при местном нанесении для I 1,9; для II 1,3 *γ/г*; при инъекции соответственно 1,5 и 1,1 *γ/г*. Исследованные инсектициды эффективно абсорбируются и переносятся к центрам возбуждения. Симптомы отравления I и II проявляются в возбуждении центральной нервной системы и антагонизируются действием никотина. В противоположность ДДТ симптомы отравления I и II в изолированной ножке не проявляются. Хроматографич., биологич. и хим. методами показано, что в организме тараканов I частично превращается в II. Л. Вольфсон

72132. Фосфорорганические инсектициды. Гетнарский (Fosforoorganiczne środki owadobójcze. Hetnarski B.), Przem. chem., 1957, **13**, № 3, 131—139 (польск.)

Обзор. Библ. 52 назв. Ю. Баскаков

72133. Возможности применения системных инсектицидов с целью защиты растений от вирусных заболеваний. Бонмезон (Possibilités d'emploi des insecticides endothérapiques en vur de la protection des plantes contre les maladies a virus. Bonnemaison L.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1956, **C7**, № 4, 563—640 (франц.)

Обзор. Библ. 125 назв. Ю. Б.

72134. Опыты по борьбе с вредителями. Остин, Линк (Pest control trials. Austin M. D., Linke W.), Commerc. Grower, 1957, № 3190, 393, 395 (англ.)

Против красного плодового клещика в садах Англии прекрасные результаты дает метасистокс (I) в конц-ии 0,09% при опрыскивании весной в период выхода 45—75% личинок из яиц. На сеянцах плодовых I в дозе 1,12 *кг/га* на 2-й день после опрыскивания дает 100%-ную гибель восковой тли, но через 2 недели I разрушается и гибель тли не превышает 38%. Диптерекс эффективен против яблонного пилильщика и плодожорки в дозах соответственно 2,24 и 3,36 *кг/га*. Против парши яблони хорошие результаты дает опрыскивание препаратом помарзол форте (тетраметилтиурамдисульфид 80%-ный) — 3 опрыскивания до цветения и 5 — после него в конц-ии 0,18%. Ю. Фадеев

72135. «Терра ситам» — новое химическое средство борьбы с сосущими насекомыми. Обенбергер (Terra Sytam — moderní chemický přípravek proti ssavému hmyzu. Obenberger Jan), Ovocnár. a zelinář., 1957, 5, № 2, 43—44 (чешск.)

Описаны инсектицидные свойства терра ситама — нового препарата системного действия, содержащего 50% *бис*-(изопропиламино)-фторфосфиноксида.
Ю. Баскаков

72136. Предварительные лабораторные испытания систокса на сахарном тростнике. Прасад, Хак (Preliminary laboratory investigations with systox on sugarcane. Prasad A. R., Haque M. W.), Indian J. Entomol., 1956, 18, № 2, 190—193 (англ.)

Против *Pyrilla perpusilla* на сахарном тростнике испытаны 0,25 и 0,5%-ные эмульсии систокса (I). При опрыскивании растений продолжительность инсектицидного действия I не превышала недели; при поливе почвы I в конц-ии 0,25% был эффективен 10 дней, в конц-ии 0,5% 20 дней.
Л. Бочарова

72137. Поведение внутри растений тиоловых изомеров сульфокиси и метосульфата систокса. Меткаф, Фукуто, Марч, Стаффорд (The systemic behavior of systox thiol isomer sulfoxide and methosulfate in plants. Metcalf R. L., Fukuto T. R., March R. B., Stafford E. M.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 738—741 (англ.)

Изучено проникновение и передвижение в растущие листья хлопчатника изомеров систокса при нанесении их на стебель растения в кол-ве ≈ 10 *мг*. Тиоловый изомер (I) поглощается и передвигается по растению быстрее, чем его сульфоксид (II) при анализах до 7 дней после обработки. Через 14 дней кол-во их в молодых листьях были примерно равными, а через 30 дней II присутствовал в заметно больших кол-вах. Метосульфат (III) тиолового изомера проникал и передвигался очень медленно, вследствие сильной полярности молекулы. Однако II и III дольше не разрушаются в тканях листьев, чем I. Изучение радиоавтографов молодых листьев лимона при нанесении на них изомеров систокса показало, что порядок скорости проникновения и распределения изомеров внутри листьев был следующим: III < II < тионовый изомер < I. Скорости метаболизма и разрушения I и II примерно одинаковы. Отмечено образование небольших кол-в сульфона I.
Ю. Фадеев

72138. Оценка октаметилтетрамидпирофосфата как инсектицида внутрирастительного действия. Покровский Е. А., Тр. Всес. ин-та защиты раст., 1956, вып. 7, 61—68

72139. Результаты испытаний октаметилтетрамидпирофосфата в Абхазской АССР. Митрофанов П. И., Тр. Всес. ин-та защиты раст., 1956, вып. 7, 69—77

72140. Борьба с комнатной мухой на молочных фермах и в столовых с помощью веревок, пропитанных диазиноном и паратионом. Шуф, Килпатрик (House fly control with parathion and diazinon impregnated cords in dairy barns and dining halls. Schoof H. F., Kilpatrick John W.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 1, 24—27 (англ.)

Эффективная борьба с мухами в течение 8—13 недель достигнута путем развешивания хлопчатобумажных веревок диам. > 0,5 *мм*, пропитанных 10%-ным р-ром паратиона в ксилоле или 25%-ным р-ром диазинона в помещениях для дойки и хлевах, а также в столовых, кладовых и кухнях в воинских частях. Безопасность использования веревок. обработанных диазиноном и в особенности паратионом, подтверждена хим. анализами проб воздуха, а также исследованием крови у рабочих, обрабатывавших веревки инсектицидами.
Н. Маркович

72141. Исследование активности против *Dacus oleae* Gmel O,O-диметил-S-N-метилкарбамидометилдитиофосфата (L395), паратиона и их смесей с сульфатом меди. Пьетри-Тонелли, Баронтини (Esperimenti sull'attività antidacica della N-monometilammide dell'acido O,O-dimetilditiofosforilacetico (L395), del Parathion e della miscela di questi insetticidi con solfato di rame. Pietri-Tonelli Pietro de, Barontini Alberto), Olivicoltura, 1957, 12, № 2, 4—9 (итал.)

Инсектицидное действие L395 на личинку *Dacus oleae* Gmel. в эндокарпе плода сильнее и быстрее равных доз паратиона, что объясняют высокой специфич. токсичностью L395 для личинок первого возраста. Добавление $CuSO_4$ не оказало влияния на инсектицидное действие паратиона и L395.
К. Герцфельд

72142. Борьба с мухами на молочных фермах путем применения фосфорорганических соединений остаточного действия. Килпатрик, Шуф (House fly control in dairy barns with residual treatments of phosphorus compounds. Kilpatrick John W., Schoof H. F.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 1, 36—39 (англ.)

При сплошной обработке внутренних поверхностей стен в помещениях для дойки, в телятниках эмульсиями или суспензиями малатиона, хлортиона, препарата 4124, диазинона, Байер 13/59 в дозах 2,2, 1,1, 1,1, 1,1 и 1 *г/м*² соответственно с добавками к препаратам сахара 5,4, 2,7, 2,7, 2,7 и 2,7 *г/м*² отмечено снижение численности мух в течение 7—11 недель. Продолжительность действия препаратов на стенах сокращалась под воздействием солнечных лучей и дождей.
Н. Маркович

72143. Программа опрыскиваний косточковых в штате Вашингтон. Антон (Stone fruit spary program growers for Washington. Anthon E. W.), West. Fruit Grower, 1957, 11, № 3, 44—46 (англ.)

Приведены сроки обработок, конц-ии р-ров и нормы расхода ядохимикатов для борьбы с комплексом вредителей косточковых.
М. Галашина

72144. Пересчетные таблицы для применения ларвицидов. Смит (Conversion tables for larvicide applications. Smith Carroll N.), Mosquito News, 1956, 16, № 4, 269 (англ.)

Приведены две модифицированные таблицы для быстрого подсчета кол-ва инсектицидов, применяемых для борьбы с москитами на орошаемых площадях и водоемах. Нормы расхода даются в фунтах и граммах на 1 акр и в частях на 1 млн. ч. воды для различных глубин водоема.
Б. Акимов

72145. Лабораторное испытание инсектицидов опрыскиванием и опыливанием. Бюржерон (Pulvérisation et poudrage au laboratoire par des préparations pathogènes insecticides. Burgerjon A.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1956, C7, № 4, 675—684 (франц.)

Дано описание аппарата и методики испытания инсектицидов на гусеницах *Pieris brassicae*.
К. Г.

72146. Проникновение инсектицидов в растения огурцов и дынь при нанесении препаратов на листья. Стемпневская М. Р., Тр. Всес. ин-та защиты раст., 1956, вып. 7, 113—117

72147. Влияние обработки семян зерновых культур на повреждаемость растений скрытностеблевыми вредителями. Шапиро И. Д., Тр. Всес. ин-та защиты раст., 1956, вып. 7, 118—127

72148. Устойчивость малярийных комаров к инсектицидам. Ливадас Г. (Εργαστηρια ελονοσιολογίασ και τροπικων νοσων τησ υγειονομικησ σχολησ αθηνων. Η αντιστασισ των φορεων τησ ελονοσιασ κωνωπων εισ τα εντομοκτονα. Λιβαδασ Γ. Ρ.) Ελληνικη ιατρικη Эллиники ятрики, 1956, 25, № 10, 873—891 (греч.)

72149. Биология, причиняемый ущерб и способы борьбы с термитами в Испании. Бенито-Мар-

XUM

тинес (Los termes en España. Biología, daños y métodos para combatirlos. Benito Martinez José), Farmac. nueva, 1956, № 239, 673—684 (исп.)

Приводится состав препаратов для борьбы с термитами и способы их применения. А. Гутмахер

72150. **Чувствительность различных частей тела *Hieroglyphus nigrorepletus* (Bol.) к проникновению инсектицидов. Сривастава** (Susceptibility of different parts of the body of *Hieroglyphus nigrorepletus* Bol. to the entry of insecticides. Srivastava P. D.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 1, 108—109 (англ.)

72151. **Борьба с вредителями хлопчатника в Западной провинции территории Танганьика. Мак-Кинли** (Control of cotton pests in the Western Province, Tanganyika Territory. McKinlay K. S.), Empire Cotton. Grow. Rev., 1957, **34**, № 2, 93—98 (англ.)

72152. **Чувствительность лабораторных культур насекомых к инсектицидам. Холборн** (The susceptibility to insecticides of laboratory cultures of an insect species. Holborn J. M.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 3, 182—188 (англ.)

72153. **Меры борьбы с жуками западного майского хруща в период дополнительного питания. Поливцев Ф. П.,** Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 121—136

72154. **Обоснование и разработка мероприятий по борьбе с личинками западного майского хруща. Поливцев Ф. П.,** Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 137—153

72155. **Испытание различных схем химической борьбы с яблонной плодожоркой. Зоценко Л. Н., Гонтаренко М. А.** Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст. 1957, вып. 2, 103—106

72156. **Влияние солнечного света и других факторов на токсичность некоторых инсектицидов. Мистрик, Мартин** (Effect of sunlight and other factors on the toxicity of certain insecticides. Mistric W. J., Jr, Martin D. F.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 6, 757—760 (англ.)

В Техасе проведены опыты по влиянию климатич. условий, дозировок и частоты инсектицидных обработок на эффективность инсектицидов в борьбе с хлопковым долгоносиком *Anthonomus grandis*. Boh. и хлопковой совкой *Alabama argillacea* Hbn. Эмульсии ГХЦГ, гептахлора (I) и альдрина (II) полностью теряют эффективность против долгоносика через 24 часа при выпадении 21,7 *мм* осадков. Заметная эффективность в этих условиях получена при применении дильдрина (III) и токсафена (IV). При экспозиции 24 часа в тени при 28—34° значительно снижается эффективность ГХЦГ, I и II против долгоносика. Солнечный свет на эти инсектициды существенного влияния не оказывает. III и IV при высокой т-ре и на солнце токсичность заметно не теряют, но солнечный свет играет некоторую роль в снижении токсичности III, но не IV. Повышение доз в 1,5 раза существенно эффективности не увеличивает, только эндрин (V) несколько меньше теряет токсичность при повышенных дозах. Повторные обработки ГХЦГ или IV с интервалами в 5 дней не приводят к накоплению токсич. остатков. Токсичность хлортиона, стробана и Байер 17147 под влиянием тепла и света теряется меньше, чем IV. Эффективность паратиона (VI) против хлопковой совки снижается под влиянием света и тепла в большей степени, чем эффективность IV или арсената Ca (VII). Однако все эти препараты обнаружили в указанных условиях хорошее остаточное действие. Дождь (12 *мм*) незначительно снижает токсичность IV и VI, значительно V и сильно — VII. Дождь, прошедший сразу после обработки, снижает ее эффективность несколько больше, чем прошедший через 24 часа. Ю. Фадеев

72157. **Опыты применения смесей инсектицидов против паразитов аравийского кофейного дерева *Antestiopsis* и *Habrochila*. Фукар, Брион** (Essais d'insecticides mixtes dans la lutte contre Antestiopsis et Habrochila parasites du cafeier d'Arabie. Foucart G., Brion L.), Bull. agric. Congo Belge, 1956, **47**, № 6, Bull. inform. INEAC, 385—397 (франц.)

Смеси ДДТ и фосфорных эфиров эффективны одновременно против *Antestiopsis lineaticollis* и *Habrochila ghesquierei*, но только при строго определенных конц-ях компонентов: за пределами оптимальных конц-ий эффективность непосредственного действия смеси падает иногда ниже активности отдельных компонентов. Смесь 0,1% ДДТ + 0,05% малатиона (М) наиболее эффективна против *A. lineaticollis* и одновременно действует удовлетворительно против *H. ghesquierei*. Непосредственное действие этой смеси слабее смеси 0,1% ДДТ + 0,025% М, но ее эффект достигает 100% через 3 недели. Подобно описанным смесям действуют смеси эндрина и фосфорных эфиров. К. Герцфельд

72158. **Щитовка *Lecanium cerasorum* Cockrell на грецком орехе. Микелбакер, Хитчкок** (Calico scale, *Lecanium cerasorum* Cockerell on walnuts. Michelbacher A. E., Hitchcock Stephen), Pan-Pacif. Entomologist, 1957, **33**, № 1, 15—18 (англ.)

На участках грецкого ореха, обработанных ДДТ и ОМПА, число щитовок *Lecanium cerasorum* Cockrell заметно возрастало в результате гибели хищников и паразитов. Хищники играют, очевидно, основную роль в снижении численности вредителя. Однако некоторое значение имеет также паразитизм. Собранные в природных условиях паразиты определены как *Blastothrix longipennis* Howard. Ю. Фадеев

72159. **Опыты с эндрином, фолидолом, ДДТ и ГХЦГ в борьбе с *Aleurolobus barodensis* Mask в штате Хайдарабад. Хан, Рао** (Trials with endrin, folidol, DDT and BHC for the control of *Aleurolobus barodensis* Mask (sugarcane white fly) in Hyderabad State. Khan M. Q., Rao B. H. Krishnamurthy), Indian Sugar, 1956, **6**, № 8, 509, 511—512 (англ.)

В борьбе с белокрылкой, *Aleurolobus barodensis* Mask, на сахарном тростнике изучено опрыскивание препаратами: ДДТ 0,25%, ГХЦГ 0,1 и 0,25%, фолидолом (паратион) 0,053 и 0,08% и эндрином 0,053, 0,08 и 0,13%. Наиболее эффективным и экономичным оказался последний в конц-ии 0,13%. Ю. Фадеев

72160. **Применение авиации против яблонной плодожорки. Зоценко Л. Н., Жигальцева М. И.,** Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 107—114

Установлена высокая эффективность и производительность, а также экономичность авиаопрыскивания ДДТ с тиофосом в конц-ии 0,8 и 0,05% соответственно против фазы имаго, гусениц яблонной плодожорки и других вредителей. Б. Акимов

72161. **Изучение использования двуокиси серы в смесях фумигантов при обработке зерна. Кенага** (An evaluation of the use of sulfur dioxide in fumigant mixtures for grain treatment. Kenaga E. E.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 6, 723—729 (англ.)

Изучено применение SO_2 (I) в смеси с фумигантами — дихлорэтан, дибромэтан и CS_2 для газации зерна. I быстро сорбируется в зерне, при повышенной т-ре скорость сорбции повышается. При начальной теоретич. конц-ии I в межзерновом пространстве 960 *г/м³* через 4 часа при 20° конц-ия упала до 9,6 *г/м³*, причем даже сразу после введения I в массу зерна фактическая конц-ия его в результате быстрой сорбции не превышала 320 *г/м³*. Применение I в качестве тушащей добавки в смеси с такими легко воспламеняющимися фумигантами как CS_2 не обеспечивает повышения безопасности обработки, так как I сорбируется на по-

верхности зерна, а CS_2 проникает глубже в массу зерна и вновь образует воспламеняющуюся смесь. I не оказывает также заметного влияния на содержание влаги в зерне, его т-ру, не устраняет запах гнили у порченного зерна и не повышает длительности действия фумигантов на насекомых. Ю. Фадеев

72162. **О некоторых вопросах глубинной фумигации почвы. Листенгурт М. А.,** Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст. 1957, вып. 2, 227—236

Определялись основные параметры машины глубинной фумигации почвы, при этом испытывалась работа иглы (И) и дозирующего механизма, соединения дозировщика (Д) с И, а также определялись характер и форма наконечника (Н). Испытанием установлено, что лучшей формой Н является «спираль» или форма «рыбьего хвоста» с режущими кромками из твердого сплава. Найдено оптимальное соотношение диаметра Н к диаметру И (равное 1,6) и лучший тип соединения Д с И — соединение периодич. контакта. Приводятся графики зависимости времени бурения и потребляемой мощности от формы Н, числа оборотов и плотности почвы, имеются таблицы и схемы соединений Д с И. Б. Акимов

72163. **Инсектицидный аэрозоль. Петт** (L'aérosol insecticide. Pette Lucien), Parfums, cosmét, savons, 1956, № 121, 95—97 (франц.)

Р-р инсектицида распыляют в низкокипящей смеси CCl_2F_2 и CCl_3F (1 : 1), к которой можно добавить 15% р-рителя; в качестве инсектицида применяют р-ры, содержащие (в %): пиретрины 0,2 и синергист 0,5—1,8, а также ДДТ, метоксихлор, линдан и т. п. 2—3. К. Герцфельд

72164. **Концентрат ДДТ и гексахлорана твердой консистенции. Хатин М. Г., Лурье М. З.,** Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-та вет. санитарии и эктопаразитол., 1957, № 2, 4—6

Комбинированный препарат твердой консистенции, содержащий ДДТ и ГХЦГ, получают с помощью приливания и перемешивания р-ра инсектицидов при 70—80° в миним. кол-ве нафтеновых к-т к расплавленной жирной к-те с добавкой щелочи и триэтаноламина. Препарат содержит 35% ДДТ и ГХЦГ и сохраняет однородность в широком интервале т-р. Эмульсии в конц-иях 0,5—1% вполне гомогенны. Препарат обладает акарицидной активностью, безвреден при массовой обработке пораженных псороптозом овец, не влияет на товарное качество шерсти и не требует спец. тары. Б. Акимов

72165. **Безаппаратный способ получения инсектицидных аэрозолей ДДТ и гексахлорана. Кальнин М. М.,** Сб. тр. по защите раст. Рига, АН ЛатвССР, 1956, 261—263

Сжиганием свечей, содержащих ДДТ и ГХЦГ, получены аэрозоли, содержащие мелкодисперсные частицы размером 0,2-0,4—5 μ. Скорость падения таких частиц в воздухе (в комнатных условиях) 0,7—0,8 *м/час*. Около 15% технич. ДДТ и ГХЦГ разлагается при горении свечи. Полученные аэрозоли обладают большой проникающей способностью. Б. Акимов

72166. **Определение дихлорэтана в почве. Фукельман Л. М.,** Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 77—80

Разработан способ отбора проб почвы, содержащей дихлорэтан (I), при помощи спец. бура, который состоит из стакана, надевающегося на него ножа и ручки, соединяющейся со стаканом муфтой. Приведено подробное описание бура и дан его рисунок с размерами. Для анализа I в почве в запаянных отверстиях трубок на крышках стаканов, которыми отбирались пробы почвы, проделывают отверстия, стакан помещают в кипящую водяную баню и через него в течение 2,5—3 час. просасывают воздух, который проходит через промывные склянки, содержащие по 20 *мл* спирта. Спирт. р-р I омыляют при кипячении щелочью и определяют Cl по Фольгарду. Применение этого метода показало, что при фумигации почвы смесью I + + *n*-дихлорбензол (II) укатка замедляет испарение I из почвы, однако через месяц в почве остаются лишь следы I. Таким образом, можно считать, что токсичность фумигированной почвы по отношению к филлоксере нужно приписать действию II. Л. Вольфсон

72167. **Определение гексахлорциклогексана в присутствии пентахлорциклогексена. Брадбери, Станден** (The estimation of benzene hexachloride in presence of pentachlorocyclohexene. Bradbury F. R., Standen H.), Chemistry and Industry, 1957, № 5, 140 (англ.)

Краткий обзор. Библ. 7 назв. М. Щ.

72168. **Колориметрический метод определения гексахлорциклогексана в растениях. Фукельман Л. М.,** Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 73—76

Проверен колориметрич. метод определения ГХЦГ в насекомых (Armstrong и др., Ann. Appl. Biol., 1951, **38**, 555—566) применительно к растительным тканям. Метод позволяет определять сотые доли *мг* ГХЦГ. Установлено, что при обработке семян 12,5%-ным дустом ГХЦГ в кол-ве 10—40 *кг/га* (кукуруза, озимая пшеница, озимый ячмень) ГХЦГ проникает в растения в кол-ве 0,00002—0,0006% по отношению к зеленой массе. Отбор проб проводился на 12—21-й день после всходов. Л. Вольфсон

72169. **Определение ГХЦГ в остатках на опрыснутых поверхностях. Бами** (Estimation of B.H.C. in scrapings from sprayed surfaces. Bami H. L.), Indian J. Malariol., 1956, **10**, № 4, 305—311 (англ.)

Описан метод определения ГХЦГ в остатках на обработанных поверхностях путем дегидрохлорирования технич. ГХЦГ. С участка обработанной поверхности размером 25 $см^2$ (5 × 5 *см*) тщательно счищают и собирают остатки (~0,5 *г*), помещают в трубку для испытаний и трижды экстрагируют ацетоном (по 5 *мл*). Прозрачный р-р сливают в конич. колбу на 100 *мл*, добавляют 2,5 *мл* 1 н. спирт. р-ра KOH и помещают на 15 мин. в горячую водяную баню, затем р-р охлаждают, добавляют 5 *мл* HNO_3 и определяют Cl по Фольгарду. Точность метода составляет ±10%. Метод применим для определения 18—684 *мг* технич. ГХЦГ. Он недостаточно чувствителен для определения чистого γ-изомера. Л. Вольфсон

72170. **Определение ДДТ и ГХЦГ в инсектицидных препаратах методом инфракрасной спектроскопии. Бангер, Ричберг** (Infrared determination of dichlorodiphenyltrichloroethane and benzene hexachloride in insecticides. Bunger William B., Richburg Rex W.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 2, 127—130 (англ.)

Разработан метод определения 4,4'-ДДТ (I) и γ-изомера ГХЦГ (II) в препаратах для борьбы с вредителями хлопчатника, содержащих также S, тальк и глину, с помощью ИК-спектроскопии. Непосредственная экстракция I и II CS_2, который необходим для спектроскопич. измерений, позволяет избежать стадии предварительной экстракции каким-либо иным р-телем, его выпаривания и последующего растворения, что приводит к сокращению необходимого для проведения анализа времени и уменьшению ошибки. Для анализа образец предварительно пропускают через сито 40 меш и размешивают в течение 30 мин., затем взвешивают 5 *г*, помещают в трубку для экстракции жира, наполненную кусочками стеклянной ваты, и экстрагируют CS_2. Трубки помещают непосредственно в мерные колбы на 100 *мл* и экстракцию продолжают, пока объем не достигает 100 *мл* (~2 час.). Измерения про-

водят в интервале 8—14,5 μ. I соответствует линия поглощения при 9,8, а II при 14,53 μ. Средняя ошибка отдельного определения 0,05%. Л. Вольфсон

72171. **Аналитические наблюдения над смертельными дозами ДДТ и ГХЦГ для личинок комаров. Изучение действия инсектицидов. II. Хаяси, Сидзуки** (蚊幼虫に對するDDT及びBHCの致死量についての解析. 殺虫作用に關する研究 第2報 林 滋 生, 鈴木猛), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control., 1957, **22**, № 1, 138—144 (японск.; рез. англ.)

Предложен метод определения смертельной дозы инсектицидного порошка для отдельных личинок комара. С помощью этого метода подтверждена правильность выражения $L = a\lg c + b$, где L — смертельная доза инсектицида, c — конц-ия, a и b — константы. Опыты проведены с порошкообразными ДДТ, техн. и γ-ГХЦГ на личинках комаров *Culex pipiens pallens*. К. Бокарев

71172. **Определение «нокдаунного» эффекта керосиновых растворов инсектицидов. Кохер, Требу** (Determination of the knock-down effect of insecticides in kerosene solutions. Kocher C., Treboux J.), Riv. parassitol., 1956, **17**, № 4, 251—256 (англ.)

Описан метод быстрого определения «нокдаунного» эффекта инсектицидов в лабор. условиях. Метод основан на создании в замкнутом пространстве тумана из р-ра инсектицида в керосине с последующей подсадкой мух или комаров. Для образования тумана сконструирован и описан оригинальный прибор, в основу которого положен принцип встречной подачи инсектицида, диспергированного обычным окрасочным пистолетом, и чистого воздуха, который дополнительно дробит и распределяет полученный туманнообразный инсектицид в замкнутом пространстве. Метод пригоден для сравнительного испытания различных инсектицидов и для колич. определения известного инсектицида. Ю. Фадеев

72173. **Новые синтетические инсектициды. Их применение и опасность. Тривелли** (Les nouveaux insecticides de synthèse. Leur emploi et leurs dangers. Trivelli G.), Rev. méd. Suisse romande, 1957, **77**, № 4, 193—209 (франц.)

Приведены физ. свойства синтетич. инсектицидов и их токсичность для теплокровных. К. Бокарев

72174. **Остатки пестицидов. Митчелл** (Pesticide residues. Mitchell Arthur E.), Amer. Fruit. Grower, 1957, **77**, № 2, 24, 26 (англ.)

В соответствии с законом Миллера в 1956 г. в США разрешено применение некоторых новых ядохимикатов и установлены предельно допустимые нормы их остатков на плодах. Разрешено применение дильдрина на всех косточковых и мясистых плодах, систокса на яблонях, грушах и клубнике, овекса на яблонях, грушах, персиках и сливах, тирама на яблоне. Ниацид А и М, каптан и др. допущены при условии отсутствия остатков на плодах. Предельно допустимые нормы остатков на плодах этих в-в должны быть установлены в 1957 г. Малатион не допущен к применению на терновнике, смородине и крыжовнике, а каптан — на малине. М. Галашина

72175. **Токсичность современных инсектицидов для человека. Лоб** (La toxicité des insecticides modernes chez l'homme. Lob Marc), Rev. méd. Suisse romande, 1957, **77**, № 4, 210—224 (франц.)

Описаны симптомы отравления людей ДДТ, ГХЦГ, токсафеном и фосфорорганич. соединениями (ФС), механизм антихолинэстеразного действия паратиона и лечение отравившихся ФС. К. Бокарев

72176. **Токсикология фосфорорганических инсектицидов. Хёсгем** (Toxicologie des insecticides organophosphorés. Heusghem C.), Rev. méd. Liège, 1957, **12**, № 10, 253—265 (франц.)

Фосфорорганические инсектициды разделены по их хим. строению на 5 групп: фтор-, пиро-, орто- и ортотиофосфаты и амиды фосфорных к-т. Приведены примеры инсектицидов каждой из перечисленных групп, их токсичность для людей, животных и насекомых, факторы, обусловливающие инсектицидную активность, опасность и симптомы отравления при применении этих в-в, лечение отравившихся и идентификация инсектицидов. К. Бокарев

72177. **Фосфорорганические инсектициды, новые препараты для защиты растений — причина отравлений сельскохозяйственных животных. Нейман** (Organofosforečné insekticidy — nové přípravky na ochranu rostlin — příčina otrav hospodářských zvířat. Neuman Vojtech), Veterinářství, 1957, **7**, № 3, 80—83 (чешск.)

Обзор. Инсектицидные и токсикологич. свойства препаратов. Библ. 30 назв. Ю. Баскаков

72178. **Достижения в области фунгицидов. Джейнс** (Recent developments in fungicides. Janes Boris), Austral. Food Manufact., 1957, **26**, № 6, 28, 30, 34, 38 (англ.)

Обзор. Рассмотрены основные направления исследований: изучение фунгицидов для зеленых растений, антибиотиков и системных препаратов; фунгицидов для борьбы с гнилями при хранении, а также форм применения. Ю. Фадеев

72179. **Новые фунгицидные препараты. Труйон** (Les nouveaux produits fongicides. Trouillon L. L.), Bull. mens. Soc. Centr. agric. Aude, 1957, **138**, № 14, 43—46 (франц.)

Краткий обзор. Ю. Баскаков

72180. **Новые гермициды. Роч** (Nuevas armas germicidas. Roig Jaime), Medicina (México), 1956, **36**, № 762, 575—577 (исп.)

72181. **Противогрибное вещество из тканей** ***Vicia faba*****. Спенсер, Топс, Уэйн** (An antifungal substance from the tissues of *Vicia faba*. Spencer D. M., Topps J. H., Wain R. L.), Nature, 1957, **179**, № 4561, 651—652 (англ.)

Установлено, что антибиотич. в-во (I), выделенное из стеблей или корней *Vicia faba*, обладает фунгистатич. активностью против грибов, *Aspergillus niger*, *Alternaria solani*, *Monilia fructigena*. Несколько меньшей активностью против *A. niger* обладает в-во, выделенное из тканей *Phaseolus multiflorus*, *Pisum sativum*. I устойчиво к действию света, мало растворимо в воде, растворимо в эфире, C_2H_5OH, не разлагается под действием 0,1%-ного р-ра HCl в течение 3 час., имеет слабокислую р-цию. На хроматограмме дает голубое окрашивание при опрыскивании подкисленным р-ром $FeCl_3$ с последующей обработкой $K_3Fe(CN)_6$. Окрашивание пропадает при воздействии подкисленного р-ра $KMnO_4$. I не реагирует с нингидрином или с 2,4-динитрофенилгидразином, дает голубовато-фиолетовое окрашивание с реактивом Гиббса (2,6-дихлорхинонхлоримид) и коричневое с $FeCl_3$; с диазотированным *n*-нитроанилином или сульфаниловой к-той образует красный азокраситель. Хим. состав I не установлен. Е. Андреева

72182. **Фунгицидные свойства листового эксудата. Топс, Уэйн** (Fungistatic properties of leaf exudates. Topps J. H., Wain R. L.), Nature, 1957, **179**, № 4561, 652—653 (англ.)

Эксудат, смытый дистил. водой с листьев ясеня, бука, каштана, самбука, белой акации, лесного ореха, каштана конского, ракитника, золотого дождя, летнего дуба, чинара, бирючины, тисса и плюща обыкновенного, обладает фунгицидными свойствами против гриба *Botrytis cinerea*. Е. Андреева

72183. **Противогрибное действие кутикулярного клея у насекомых. Кондзуми** (Antifungal action of

XUM

cuticular lipids in insects. Koidsumi Kiyoaki), J. Insect Physiol., 1957, 1, № 1, 40—51 (англ.)

Личинки шелковичного червя и рисового стеблевого пилильщика становятся очень чувствительными к поражению мускардиной, если их кожный покров поврежден механич. или хим. способами. Опытами in vitro доказано, что в-ва, содержащиеся в коконах, обладают фунгицидным действием, которое повышается в зависимости от конц-ии и продолжительности действия. В водн. вытяжках этих в-в обнаружены к-ты жирного ряда типа каприловой или каприновой. Автор предполагает, что у живых личинок, кроме верхнего скелета, предохранительным барьером от попадания инфекции служат еще в-ва типа жирных к-т. Е. Андреева

72184. **Изучение варексина, нового гермицида на основе хлорноватистой кислоты. Чандлер, Пеппер, Гордон** (A study of warexin, a new hypochlorous acid germicide. Chandler Velma L., Pepper Rollin E., Gordon Lee E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 2, 124—128 (англ.)

Водные р-ры варексина (I) испытаны против патогенных микробов: *Clostridium tetani, Cl. sporogenes, Proteus vulgaris, Pseudomonas aeruginosa, Shigella dysenteriae, Mycobacterium tuberculosis, Candida albicans* и *Coccidiodes immitis.* При лабор. испытании отмечена высокая гермицидная активность I в конц-ии 0,1%. Однако против спор I в конц-ии 1,25% оказался слабым. Эффективность I заметно падает при загрязнении белковыми в-вами и при т-ре $> 70°$. I рекомендован как дезинфицирующее средство для операционных комнат, госпиталей и стерилизации хирургич. инструментов, так как он не вызывает коррозии. Е. Андреева

72185. **Бордосская смесь и аналогичные композиции как эмульгаторы. Мукерджи, Сривастава** (Bordeaux mixture and related compounds as emulsifiers. Mukerjee L. N., Srivastava S. N.), Kolloid-Z., 1957, 150, № 2, 148—151 (англ.)

Исследована эмульгирующая способность по отношению к керосину 1%-ной суспензии бордосской смеси, изготовленной в виде различных композиций на основе $CuSO_4$ и следующих гидроокисей — $Ca(OH)_2$ (I), $Ba(OH)_2$ (II) и $Sr(OH)_2$ (III), а также композиций, в которых $CuSO_4$ заменен на сульфаты Ni (IV) и Zn (V). Стабильность эмульсий оценивалась по изменению во времени их уд. поверхности. Установлено, что в композициях, содержащих I, увеличение отношения ($CaO : CuSO_4 \cdot 5H_2O$) вызывает повышение стабильности эмульсий до значения 1 : 1, после чего она резко снижается. Это соотношение соответствует также оптимуму фунгицидного действия. Композиции, содержащие II и III, дают аналогичные результаты. Особенно высокую стабильность обнаруживают эмульсии, полученные с помощью IV, тогда как V вообще не образует эмульсий. Во всех случаях наибольшей устойчивостью обладают эмульсии с относительно небольшим содержанием масляной фазы и при некотором оптимальном отношении соли металла к основанию. А. Таубман

72186. **Концентраты для опрыскивания яблонь. Фунгицидная эффективность известково-серных отваров. Мур** (Concentrate spraying of apple trees. I. Fungicidal efficiency of lime-sulphur. Moore M. H.), Ann. Appl. Biol., 1957, 45, № 1, 11—18 (англ.)

Против парши, мучнистой росы и красного клещика яблони испытаны конц. известково-серные отвары (I) (в разведении 1 : 10 и 1 : 12). Отмечена более высокая эффективность их как против болезней, так и против вредителей в сравнении с более слабыми р-рами I. Положительным свойством конц. р-ров I является также отсутствие ожогов на растениях при их применении. Е. Андреева

72187. **Меркасепт. Поллак** (Mercaseptul. Pollak G h.), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 1, 85—89 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Меркасепт (фенилмеркурборат) обладает сильным бактерицидным, бактериостатич., фунгицидным и фунгистатич. действием и является хорошим дезинфицирующим средством. Е. Андреева

72188. **Исследование органических фунгицидов. XI. Роль металлов и внутрикомплексообразующих агентов в фунгицидном действии диметилдитиокарбамата натрия. Сейпестейн, Янсен, Керк** (Investigations on organic fungicides. XI. The role of metals and chelating agents in the fungitoxic action of sodium dimethyldithiocarbamate (NaDDC). Sijpesteijn A. Kaars, Janssen M. J., Kerk G. J. M. van der), Biochim. et biophys. acta, 1957, 23, № 3, 550—557 (англ.)

Роль металлов и внутрикомплексообразующих агентов в фунгицидном действии диметилдитиокарбамата Na (I) изучена на *Aspergillus niger.* При выращивании *A. niger* на питательной среде, содержащей 1% глюкозы, минер. соли, биотин, анеурин и следы тяжелых металлов, наблюдалось образование первичных зон подавления роста. Добавление Cu и Co усиливало подавление роста, для Fe, Zn такого явления не наблюдалось. Cu вызывала подавление роста *A. niger* и в жидкой питательной среде, содержащей глюкозу. Сравнение спектрофотометрич. измерений с результатами, полученными с *A. niger* в жидкой питательной среде, показало, что первичное подавление роста *A. niger* совпадает с присутствием Cu и I в соотношении 1 : 1. Высокие конц-ии I усиливают рост, а избыток I способствует образованию вторичных зон подавления роста. Свободная диметилдитиокарбаминовая к-та стимулирует накопление пировиноградной к-ты в средах *A. niger.* Часть X см. РЖХим, 1956, 78692. Е. Андреева

72189. **Опудривание семян газонных трав фунгицидами. Смит, Хас** (Fungicide dressings for lawn grass seed. Smith J. Drew, Haes E. C. M.), Gardeners Chronicle, 1957, 141, № 14, 360 (англ.)

Хорошие результаты против *Fusarium culmorum, Pythium* и *Helminthosporium* получены при опудривании семян трав, высеваемых на газоны, тетраметилтиурамидисульфидом в дозе 2 *г* на 1 *кг* семян. Е. Андреева

72190. **Новый протравитель семян льна — 50%-ный ТМТД. Звягинцева Е. И.,** Информ. бюл. Гос. комис. по сортоиспыт. с.-х. культур при М-ве с. х. СССР, 1957, № 4, 18—21

Для протравливания семян льна против фузариоза, полиспороза и др. грибных болезней испытаны 50%-ный тетраметилтиурамдисульфид (300 *г* на 1 *кг* семян) и гранозан (150 *г* на 1 *кг* семян). Протравливать можно за 2—3 месяца до посева. Е. Андреева

72191. **О перспективах применения химического метода в борьбе с пузырчатой головней кукурузы. Ведеревский Д. Д., Войтович К. А.,** Докл. ВАСХНИЛ, 1957, № 4, 18—22

72192. **Успехи в изучении различных органических, медных и серных фунгицидов в комбинации с инсектицидами для борьбы с вредителями и болезнями картофеля. Киньонес** (Progress report on a study of different organic, copper and sulfur fungicides with insecticides for the control of potato deseases and pests. Quiniones Sebastian S.), Philippine J. Agric. 1955, 20, № 1-2, 17—19 (англ.)

Против ранней и поздней пятнистостей картофеля испытаны сульфорон (смачивающийся порошок *S*), куппер (двойная соль хлорокиси Cu и $CaCl_2$), фермат,

манзат (I), паразат (этиленбисдитиокарбамат Zn) (II), дитан-Z-78-(диметилдитиокарбамат Zn) (III), COCS (смешанная соль хлорокиси и сульфата Cu с содержанием 26% Cu), желтый купросид (83%-ная CuO), бордосская жидкость, ортоцид (каптан) (IV). Эффективны I, II, III, IV. Токсичность фунгицидов повышается при комбинировании их с ДДТ или арсенатом Pb. Е. Андреева

72193. Борьба с фитофторой картофеля с помощью фунгицидов в Гастингсе, Флорида. Эддинс (Control of late blight of potatoes with fungicides at Hastings, Florida. Eddins A. H.), Amer. Potato J., 1957, **34**, № 2, 42—48 (англ.)

Против фитофторы картофеля с хорошими результатами испытаны фунгициды: набам, дитан Д-14, парзат, цинеб, Cu-Zn-сульфат (42% Cu, 11% Zn) куппер). Е. Андреева

72194. Сообщение о контактных фунгицидах для борьбы с ржавчиной персика. Миллер (Report on contact fungicides for control of peach scab. Miller Paul R.), Agric. Chemicals, 1957, **12**, № 1, 53, 55, 103, 105 (англ.)

Против гриба *Cladosporium effusum* на персиках испытаны пуратизат (I) (7,5% трис-(β-оксиэтил)-фенилмеркураммонийлактат) 6,2 *мл/л*; сантобрит (II) (75% C_6Cl_5ONa+13% Na-соли других хлорфенолов) 2,68 *г/л*; штуфер № 521 (90%-ный тетрагидра-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазинтион-2) 1,3 *г/л*; дитан Д-14 (набам) (19% этиленбисдитиокарбамата Na) 4 *мл/л*; корона (III) СМ-220 (метаарсенит Ca) 3,63 *г/л*; церлат (цирам) (диметилдитиокарбамат Na); Доусид G (C_6Cl_5ONa) 5,5 *г/л*; масляная эмульсия № 1. Эффективны I, II, III. Е. Андреева

72195. Борьба с болезнями плодовых культур. Льюис (Fruit disease control. Lewis F. H.), Amer. Fruit Grower, 1957, **77**, № 2, 14, 54—55 (англ.)

Для борьбы с паршой яблонь рекомендованы смачивающийся порошок S (I), глиодин (II), фермат (III), которые целесообразно применять до появления инфекций, а также Hg-содержащие фунгициды, известково-серный отвар и дихлон, последние можно применять во время всего периода вегетации. Против мучнистой росы яблонь рекомендованы: I и 2-(1-метилгептил-4-6-динитрофенилкротонат); против черной и точечной пятнистостей яблонь — каптан, тирам, цинеб и II; против курчавости листьев персика — III, бордосская жидкость; против бурой гнили персика — фигон, полиэтилентиурамсульфид. Е. Андреева

72196. Поверхностноактивные вещества в концентрированных смесях для борьбы с ржавчиной яблонь. Суэйлс, Вильямс (Further note on surfactants in concentrate mixture for control of apple scab. Swales J. E., Williams K.), Canad. J. Plant Sci. 1957, **37**, № 1, 82—83 (англ.)

Против ржавчины яблони испытаны фунгициды: известково-серный отвар, фербам, смачивающийся порошок S, и цирам. Отмечено, что добавка к каждому из них поверхностноактивного в-ва — тритона В-1956, улучшала свойства препаратов и повышала их эффективность против ржавчины. Е. Андреева

72197. Различная чувствительность, меры борьбы и сезонные условия для развития листовой ржавчины земляники в Тасмании. Гирд (Varietal susceptibility, control and ceasonal incidence of raspberry leaf rust in Tasmania. Geard Ian D.), J. Austral. Inst. Agric. Sci., 1956, **22**, № 4, 285—288 (англ.)

Восприимчивость различных сортов земляники к уредоспорам *Phragmidium rubi-idaei* (D. C.) Karst, вызывающим у растений ржавчину, различна. Благоприятными условиями для развития *rubi-idaei* являются т-ра 13,5° и 87%-ная влажность. Против развития *rubi-idaei* испытаны бордосская жидкость (I), каптан, тирам, фербам. Эффективным оказалась I при применении в стадии зеленого конуса и появлении бутонов. Е. Андреева

72198. Борьба с фитофторой. Питерсон (Control of late blight. Peterson L. C.), Potato Handb., 1957, 2. New. Brunswick, N. Y., 1957, 35—37 (англ.)

Для борьбы с фитофторой картофеля рекомендуют применять бордосскую жидкость, и другие препараты Cu, набам + $ZnSO_4$, манеб и цинеб в обычных дозах и конц-иях. Ю. Фадеев

72199. Испытание заменителей бордосской жидкости. Макрушина А. Т., Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 193—199

Против мильдью в Молдании испытаны динитророданбензол (I), фуклазин, каптан, бордосская жидкость (II), эффективным оказался препарат, содержащий 15% I и 1% хлорокиси Cu. Отмечено, что удерживаемость I на листьях в годы с обильными осадками слабее, чем у II. Е. Андреева

72200. Борьба с болезнями картофеля опрыскиванием пестицидами. Бонд (Control of potato diseases by spraying. Bonde Reiner), Potato Handb., 1957, 2. New Brunswick, N. Y., 1957, 19—22 (англ.)

Для борьбы с ранней и поздней пятнистостью картофеля рекомендованы: бордосская жидкость, нейтр. или связанная Cu (2,24 *кг/га*), набам (2,2 *л* + 100 *г* $ZnSO_4$ на 450 *л* воды), цинеб (600—800 *г* на 450 *л* воды). Фунгициды рекомендовано также применять в виде дустов в дозе 22,4—44,8 *кг/га*. Для борьбы с тлями — переносчиками вирусных болезней — применяют 25%-ную масляную эмульсию ДДТ (2,5 *мл/л*), 50%-ный смачивающийся порошок ДДТ (3,36 *кг/га*), 5%-ный дуст ДДТ (44 *кг/га*), 0,25%-ную масляную эмульсию паратиона, а также малатион и ТЭПП. Е. Андреева

72201. Борьба с вертициллезным вилтом картофеля фунгицидными добавками к удобрениям. Фолсом Verticillium wilt of potato in relation to fungicides added to the fertilizer. Folsom Donald), Amer. Potato J., 1957, **34**, № 1, 1—5 (англ.)

Для борьбы с увяданием картофеля, причиняемым грибом *Verticillium albo-atrum*, испытаны: дитан Z-78 (65-ный цинеб), фермат (75%-ный фербам), фигон (50%-ный дихлон), тилат (75%-ный тирам), ортоцид (50%-ный каптан), ванцид 51W (диметилдитиокарбамат Zn и 2-меркаптобензотиазол), HD-160 (I) (Na — соль 2-карбоксиметилмеркаптотиазола) и сульфамат Ca. В условиях теплицы эффективным оказался I при внесении в почву в дозе 24 *кг/га*. В полевых условиях все препараты оказались слабо эффективными. Е. Андреева

См. также: Бактерициды и фунгициды: синтез 71629; химия 71557; анализ 71969; добавки к кожным кремам 72783; краски 73409; токсикология 72679, 73527, 73533. Регуляторы роста: синтез 71668; выделение из растений 24556Бх, 24558Бх; действие на растения 24557Бх, 24559Бх, 24560—24562Бх, 24565Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

72202 Цинк-серебряный аккумулятор. Зёлд, Кишш (A cink-ezüst akkumulátor. Zöld Ernő, Kiss László), Magyar kém. folyóirat., 1957, **63**, № 2-3, 93 (венг.; рез. нем.)

Описаны приготовление и свойства. М. Мельникова

72203. Электрохимический завод в Сен-Обане (Нижние Альпы). Севен (L'usine électrochimique de Saint-Auban (Basses-Alpes). Sevin R.), J. four électr. et inds électrochim., 1957, 66, № 1, 11—17 (франц.)

Описано оборудование, применяемое для получения хлора и его производных. Электролиз р-ров NaCl производится в двух отделениях, в первом из которых установлено 54 электролизера с диафрагмами с силой тока 20 000*а* каждый, а во втором 141 электролизер с Hg-катодами на 55 000*а*. Общая производительность составляет ~ 250 *т* Cl_2 в день. Каждый электролизер содержит 2300 *кг* Hg. Призматич. графитовые аноды расположены в середине ванны и имеют приспособление, позволяющее регулировать расстояние между ними и Hg-катодом. Каждая ванна работает от напряжения 4—6 *в* и дает 1600 *кг* Cl_2 в сутки с расходом энергии 3700 *квт/час* на 1 *т* Cl_2, с выходом по току и энергии, равными 93 и 62% соответственно. Расход анодов равен 3,5 *кг* и Hg 400 *г* на 1 *т* Cl_2. Хлор, идущий от ванны, направляется на установки для охлаждения, сушится с помощью H_2SO_4, фильтруется, сжимается и сжижается. H_2 используется частично для получения HCl и для NH_3. Р-ры NaOH, достигающие конц-ии в разлагателях, равной 50%, полностью свободны от NaCl и используются для получения Al_2O_3 по способу Байера. 60—70% получаемого газообразного Cl_2 используются на з-де для произ-ва трихлорэтилена, пентахлорэтана, перхлорэтана, гектахлорэтана, хлорвинила и гексахлорциклогексана. Я. Матлис

72204. Экономические соображения по вопросу преимуществ ртутного и диафрагменного методов производства хлора и щелочи. Хейдер, Шпрингеман (Wirtschaftliche Überlegungen zum Problem Quecksilber-oder Diaphragma-Verfahren bei der Chloralkalielektrolyse. Heyder Walter, Springemann Wilheim), Chem. Technik, 1956, 8, № 12, 702—704 (нем.)

Сопоставлены основные показатели диафрагменных ванн (ДВ) с горизонтальной и вертикальной фильтрующей диафрагмой (ФД) и ртутных электролизеров (среднее рабочее напряжение, расход электроэнергии, занимаемая площадь пола и т. д.). Рассмотрена экономич. эффективность этих типов электролизеров при различных ценах на электроэнергию, пар, ртуть. Показано, что с ростом цен на ртуть повышается рентабельность ДВ, особенно ванн с вертикальной ФД. В. Ельцов

72205. Получение водорода электролизом. Пихлер (Die Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse. Pichler A. V.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 5, 371—375 (нем.)

Приведены теоретич. основы метода получения водорода электролизом воды, основные принципы конструирования промышленных электролизеров, схемы, описания и рис. конструкций электролизеров фильтр-прессного типа с биполярными электродами производительностью от 2 до 90 $м^3$ H_2 в час. Я. Лапин

72206. Электросинтез закиси меди с применением вращающихся анодов. Сампатх, Висванатхан, Удупа, Дей (Electrolytic preparation of cuprous oxide using rotating anodes. Sampath S., Viswanathan R., Udupa H. V. K., Dey B. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(BC) 15**, № 12, B729—B730 (англ.)

Изучался процесс получения Cu_2O анодным растворением Cu. Катоды помещались в чехлы из ткани. Электролит содержал < 10% NaCl и 0,3—1 *г/л* NaOH. Опыты проводились при т-ре 80°. В случае стационарного анода продукт 96%-ной чистоты был получен при $D_а$ до 5 *а/дм²*. Повышение $D_а$ до 20 *а/дм²* вело к снижению чистоты Cu_2O. Испытаны вращающиеся Cu-аноды, имеющие форму стержня, пластинки и трубки, причем с последними получены наилучшие результаты. В опытах с трубчатым анодом электролитом служил насыщ. р-р NaCl, содержавший NaOH 0,6 *г/л*. Объем катодного пространства 50 *мл*; анодного 450 *мл*. Электролит непрерывно подавался в катодное пространство со скоростью 5 *л/час*. При т-ре 80° и $D_а$ = 20, 50 и 100 *а/дм²* напряжение на ванне составляло, соответственно, 1,75, 2,75 и 3,25 *в*; $ВТ_а$ был почти количественный. Оптимальная скорость вращения (линейная) 20—60 *м/мин*. Результаты исследования проверены на опытной установке, дававшей 265 *г* 96%-ной Cu_2O за 2 часа работы. Анод в виде трубки диам. 76 *мм* вращался со скоростью 200 об/мин. Электролиз проводился при $D_а$ = 20 *а/дм²*. С. Кругликов

72207. Состояние поверхности и анодные потенциалы меди и никеля при электрохимическом полировании. Федотьев Н. П., Грилихес С. Я. Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 643—645

Исследован механизм процесса электрохим. полирования Ni и Cu с помощью метода измерения емкости и переходного сопротивления двойного электрич. слоя. Измерения указанных величин для Ni и Cu производилось до и после электрополировки в 1 н. K_2SO_4. Для электрополировки Ni применялся электролит состава (в вес. %): H_3PO_4 65, H_2SO_4 15, CrO_3 6, H_2O 14; т-ра 20°, $D_а$ = 40 *а/дм²*, а для Cu — H_3PO_4 74, CrO_3 6, H_2O 14; т-ра 20°, $D_а$ = 40 *а/дм²*. Продолжительность электрополировки в обоих случаях составляла 2 мин. Для электрополированных образцов емкость уменьшается, а переходное сопротивление на границе раздела металл — р-р увеличивается. Это указывает на наличие окисной пленки, образующей на поверхности Ni и Cu в процессе электрополировки. Анализ кривых $D_а$ — анодный потенциал, полученных для этих металлов в различных электролитах, также подтверждает образование окисных пленок при анодной поляризации. Эффект полирования наблюдается при таких условиях анодной поляризации, которые обеспечивают образование на поверхности Ni и Cu пассивных окисных пленок. П. Щиголев

72208. Применение ультразвука в гальванотехнике. Влияние ультразвука на осаждение металлических осадков. Ролль (Die Anwendung von Ultraschall in der Galvanotechnik unter besonderer Berücksichtigung der Einflüsse beim Abscheiden metallischer Überzüge. Roll Albert), Metallwaren — Ind. und Galvanotechn., 1957, 48, № 5, 194—204 (нем.)

Рассматриваются вопросы получения и применения ультразвука в гальванотехнике, а также влияние ультразвука на *ВТ* при хромировании, никелировании, серебрении, максимально допустимые *D*, структуру и коррозионные свойства электролитич. покрытий и механизм этого влияния. З. Соловьева

72209. Показатель рассеивания. Новый графический метод для выражения результатов измерения рассеивающей способности. Елинек, Дейвид (Throwing index. A new graphical method for expressing results of throwing — power measurements. Jelinek Robert V., David Hero F.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 5, 279—281 (англ.)

Предложен новый метод для выражения результатов измерения рассеивающей способности (РС) электр литов в прямоугольной ячейке с параллельными электродами. Метод заключается в построении кривой зависимости соотношения распределения металла от линейного соотношения параллельно расположенных электродов, размещенных на различном расстоянии

от анода. Обратная величина наклона кривой названа «показателем рассеивания» и является прямым мерилом РС электролита. Применение метода иллюстрировано на нескольких электролитах. Преимущество метода заключается в простоте и удобстве исследования влияния т-ры, *D*, состава ванны и других факторов на РС для подбора оптимальных условий электролиза и контроля. З. Соловьева

72210. Исследование анодного окисления титана. Бём (Untersuchungen über die anodische Oxydation des Titans. Böhm H.), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 6, 197—200 (нем.)

Исследовался процесс анодного окисления Ti в р-рах 0,1 н. KOH, $Na_2B_4O_7$, H_2SO_4 и CrO_3. Сняты кривые зависимости силы тока (*I*) от времени анодирования при постоянном напряжении на ванне (*E*) и кривые зависимости *I* от времени при резком уменьшении $E_в$, а также изучено коррозионное поведение анодированного Ti в водн. р-рах HF, H_2SO_4 и 5%-ном р-ре Br_2 в CH_3OH. Установлено, что анодированный Ti практически устойчив в 40%-ном р-ре H_2SO_4, в р-рах HF — неустойчив. На Ti без анодной пленки первые видимые коррозионные поражения в конц. H_2SO_4 появляются примерно через 30 мин., а на анодированном Ti (анодирование в 10%-ном р-ре CrO_3 при 90° в течение 10 мин.) через 65 час. Анодированный Ti имеет более высокую коррозионную стойкость в р-ре Br в CH_3OH. После 30 час. испытания не обнаружено никаких коррозионных поражений. В чистом броме коррозионное поведение анодированного и неанодированного Ti также различно. На анодированном Ti растворение происходит на ребрах образца и под пленкой, а неанодированный Ti бурно реагирует с бромом. П. Щиголев

72211. Механизм действия сурьмы на электроосаждение и сдирку катодного цинка. Левин А. И., Колеватова В. С., Цветн. металлы, 1956, № 9, 28—34

Радиоактивная сурьма (Sb*) вводилась в цинковый электролит в свежеприготовленном виде перед погружением Al-матриц. Опыты показали, что активность поверхности катодов с предварительно нарушенной оксидной пленкой оказалась значительно большей, что объясняется адсорбцией Sb* прежде всего на протравленных, свободных от пленки, местах. Это доказывает, что благоприятное влияние малых доз Sb на сдирку катодного цинка зависит от адсорбции ее кол. частиц на поверхности Al-катода и, прежде всего, на тех участках, где окисная пленка Al_2O_3 нарушена. Цеховые испытания показали, что добавка Sb в ванну перед сдиркой оказывает особенно благоприятное влияние, что объясняется способностью этой соли давать объемистые кол. взвеси (КВ), обладающие поверхностно-активными свойствами (ПАС). ПАС кол. системы заметно возрастают в присутствии клея, что объясняется тем, что мицеллы адсорбируются на Al-катоде и образуют эластичный разделительный слой между Al и Zn. КВ, состоящая из $Sb(OH)_3$ и клея, кроме того влияет на микроструктуру Zn и приводит к образованию столбчатых высокодисперсных кристаллов. Сопоставление положения точки нулевого заряда для Zn (—0,63 *в*) с потенциалами при заданной плотности тока показали, что заряд поверхности катода отрицательный. Это облегчает адсорбцию КВ, имеющей частицы с положительным зарядом. Образование адсорбционной поверхностной пленки приводит к торможению электродного процесса и диспергированию осадка. При этом смачиваемость Zn повышается. Улучшение структуры Zn приводит одновременно к увеличению перенапряжения для разряда H^+. На основании анализа опытных данных делается вывод, что облегчение операции сдирки катодного Zn в присутствии КВ Sb* объясняется все же не изменением кристаллич. структуры Zn, а зависит исключительно от образования либо «залечивания» разделительного слоя между Zn и Al. А. Левин

72212. Причины трудной сдирки катодного осадка цинка. Клименко В. Л., Цветн. металлы, 1956, № 9, 35—43; Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 533—546

Металлографический анализ катодов показал, что «замки» и «запорные слои», приводящие к трудной сдирке, могут возникать только при хим. разрушении защитной пленки. Подобное разрушение имеет место в присутствии ионов фтора, которые вступают во взаимодействие с защитной пленкой из Al_2O_3. Добавка Sb перед сдиркой приводит к изменению микроструктуры Zn. Кристаллы Zn с добавкой Sb приобретают округленную форму, что облегчает сдирку. А. Левин

72213. Никелирование в сульфаматной ванне.— (Никелаж в сулфаматова баня.—), Техника (Бълг.), 1957, 6, № 4, 38—39 (болг.)

Никелирование ведется из ванны состава (в *г/л*): $Ni(NH_2SO_3)_2$ 450; H_3BO_3 30, деполяризатор 0,4. Т-ра 38—60°; pH 3,5—5; $D_к$ = 32 *а/дм²*; напряжение на ванне 6—8 *в*. $ВТ_а$ = 100%, $ВТ_к$ = 100%; анод — Ni. Желательно движение катода или перемешивание. Твердость осадков по Виккерсу 550 *кг/мм²*. М. Мельникова

72214. Включение фуксина в блестящие никелевые осадки. Дай, Клингенмейер (Inclusion of fuchsin in bringht nickel deposits. Dye J. L., Klingenmaier O. J.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 5, 275—279 (англ.)

Изучено включение блескообразующей добавки фуксина (Ф) в блестящие Ni-осадки. Показано, что ~30% от общего уменьшения содержания Ф в электролите включается в осадок и может быть извлечено при растворении Ni в HCl. Основное уменьшение Ф в электролите является следствием его анодного окисления. Кол-во включенного в осадок Ф увеличивается с увеличением конц-ии Ф в электролите (оно составляет ~18—90 *μг/г* Ni при конц-ии Ф в электролите 500—2500 *μг/л*) и уменьшается с увеличением плотности тока. Высказывается мнение, что поскольку содержание Ф в осадке очень мало (~0,01%), его действие как блескообразователя заключается в преимущественной адсорбции на углах и краях зерен, препятствующей осаждению Ni на этих участках и сглаживающей таким образом осадок. Расчетным способом показано, что число молекул Ф на зерно Ni меняется от 1600 при размере зерна 10^{-4} *мм* до 1,6 при размере 10^{-5} *мм*, что подтверждает возможность покрытия молекулами Ф краев или углов всех зерен. З. Соловьева

72215. Металлографическое изучение электролитических хромовых и никелевых покрытий на молибдене. Ранк (Metallographic study of electroplated coatings of chromium and nickel on molybdenum. Runck Roger J.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 2, 74—79 (англ.)

С целью изучения причин нарушения защитных свойств Ni- и Cr-покрытий на Mo при нагревании в воздухе проведено металлографич. исследование покрытий Cr, Ni и двухслойных Cr-Ni-покрытий, нанесенных на Mo. Показано, что Cr хорошо сцепляется с Mo и при нагревании образует на поверхности раздела сплав Cr-Mo, обладающий высокой стойкостью к окислению и хорошей пластичностью. Основной проблемой является растрескивание Cr и невысокая рассеивающая способность Cr-электролита, Cr с низкими напряжениями лучше защищает Mo, чем твердый Cr. Ni-покрытие не растрескивается при нагревании, но оно хуже сцепляется с Mo и при нагревании обра-

зуются отдельные островки сплава Ni-Mo на границе раздела. Защитное действие Cr на Mo больше, чем Ni. Показано, что недостатки Cr-покрытий (растрескивание и малая рассеивающая способность) могут в определенной мере быть устранены последующим нанесением Ni на Cr, который защищает Cr от растрескивания и покрывает многие недостаточно покрытые Cr участки. При этом Ni должен хорошо сцепляться с Cr во избежание образования пузырей при нагревании. Трехслойное покрытие Cr-Ni-Cr на Mo дает худшие результаты, чем двухслойное Cr-Ni из-за образования трещин в Cr, проходящих в Ni-слой. З. Соловьева

72216. **Новый класс поверхностноактивных соединений. Филлипс** (A new class of surface active compounds. Phillips M. A.), Chem. Age, 1957, 77, № 1976, 883—884 (англ.)

Рассматривается применение новых поверхностноактивных добавок (для снижения поверхностного натяжения в Cr-электролитах), состоящих из 75—80% $NaHCO_3$ и 20—25% Na-сульфоната перфторпентана ($C_5F_{11}SO_3Na$), и способ получения перфторсульфоновых к-т и их производных. З. Соловьева

72217. **Электрохимические свойства титана (3 сообщение). Электроосаждение титана и его использование. Мориока, Сибата, Умэдзоно** (チタンの電氣化學的性質に關する研究. 第3報. チタンの電解析出及びその應用. 森岡進, 柴田悌二郎, 梅園昭已), **日本金屬學會誌,** Нихон киндзоку гаккай-си, J. Japan Inst. Metals, 1957, 21, № 1, 32—35 (японск.; рез. англ.)

Из водн. р-ра $(NH_4)_2TiF_6$ осаждается черный порошок титана, очень мелкий, очень активный и быстро окисляющийся на воздухе при комнатной т-ре. Окисная пленка тонка, обладает изоляционными свойствами и стабильна при высокой т-ре. Этот порошок можно использовать в качестве изоляционного материала для магнитных сердечников. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 47537. Резюме авторов

72218. **Лужение из пирофосфатных растворов. Вайд, Рама-Чар** (Tin plating from the pyrophosphate bath. Vaid J., Rama-Char T. L.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 5, 282—287 (англ.)

Электролит приготовляется растворением $Sn_2P_2O_7$ в $Na_4P_2O_7$, в результате чего образуется комплексное соединение $Na_2[Sn(P_2O_7)]$. Оптимальные условия: состав ванны (в *г/л*): $Sn_2P_2O_7$ 60; (Sn 32,4); $Na_4P_2O_7$ 360; декстрин 10; желатина 1. $D_к$ = 0,2—2,3 *а/дм²* (без перемешивания); до 5 *а/дм²* (с перемешиванием); т-ра 60—80°; pH = 9; $BT_к$ = 90—100%; $BT_а$ = 112—99%; напряжение на ванне 0,3—1 *в*. pH ванны регулировалось добавками H_3PO_4 или NaOH. Катоды — сталь, медь, латунь, аноды — Sn. Осадки матовые, белого цвета, гладкие, мелкозернистые, непористые, сцепление с основой хорошее. Добавки декстрина, β-нафтола, тартратов, желатины повышают блеск осадков. Наилучшие результаты дает смесь декстрина и желатины. Аноды хим. в ванне не растворяются. Поляризация катода уменьшается с увеличением содержания металла, т-ры, pH, перемешиванием и увеличивается при применении декстрина, желатины или их смеси. М. Мельникова

72219. **Изучение процесса электроосаждения титана. Аотани, Сумия** (チタニウム電着に關する研究. 青谷薫, 佳谷英夫), **金屬表面技術,** Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 1, 12—18 (японск.; рез. англ.)

Исследовались водн. р-ры $TiSO_4$, $TiCl_3$, $Ti(BF_4)_2$ и Na_2TiO_3 и р-ры $TiCl_3$ в органич. р-рителях. Из р-ров Na_2TiO_3 получены тонкие осадки Ti, обладающие хорошим сцеплением с основой. Из остальных ванн получены черные порошкообразные осадки. Толстых осадков Ti не смогли получить ни из одной ванны. Резюме авторов

72220. **О возможности применения покровных жидкостей для изоляции зеркала электролитов гальванических ванн от атмосферы. Перцовский М. Л., Камкин В. Д.,** Сб. научн. работ. Курганск. с.-х. ин-т, 1956, вып. 3, 285—293

Изоляция поверхности аммиачного электролита для цинкования слоем вазелинового или трансформаторного масла толщиной в 1,5—10 *мм* уменьшает в тысячу и более раз скорость испарения NH_3. Вазелиновое масло не смачивает металлы, предварительно смоченные водой, поэтому при нанесении гальванич. покрытий никаких трудностей не возникает. М. Мельникова

72221. **Электрический нагрев ванн для покрытия. Бейкер** (Electric heat for plating baths. Baker J. A.), Steel, 1956, 139, № 24, 170, 172, 175—176 (англ.)

Описывается преимущество применения электронагрева ванн для нанесения гальванопокрытий по сравнению с паровым нагревом. Даются рекомендации по выбору, размещению нагревателей и их эксплуатации. И. Ерусалимчик

72222. **Автоматы для гальванических покрытий. Рюб** (Galvanisierautomaten. Rüb Friedmund), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 24, 16—19 (нем.)

Обзор. М. Левинзон

72223. **Применение барабанов для усовершенствования процесса нанесения покрытий. Касэ** (メッキ作業の合理化のためにバレル操作を利用する. 加瀬敬年), **金屬表面技術,** Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 2, 1—3 (японск.)

72224. **Размещение и планировка нового отделения для гальванических покрытий. Хорропкс** (Design and construction of a new plating department. Horrocks R. I.), Metal Finish, 1957, 55, № 2, 56—60 (англ.)

72225 П. **Электроды аккумулятора из мелкораздробленного серебра, способ их получения и аккумулятор с такими электродами. Брилл, Браун** (Förfaringssätt för framställning av elektroder till galvaniska element av pulverformigt silver, enligt sättet framställda elektroder samt galvaniska element försedda med dylika elektroder. Brill O. H., Brown K. N.) [Yardney International Corp.]. Шведск. пат. 154369, 8.05.56

Порошок Ag агломерируют нагреванием при 400—600°, лучше при 550°, затем размалывают до величины зерна порядка 0,15 *мм*, прессуют электроды и нагревают их до спекания частиц Ag. Преимущества способа: при спекании электродов не происходит изменения объема и емкость Zn-Ag-аккумулятора увеличивается, если Ag-порошок был подвергнут предварительной термич. обработке. К. Герцфельд

72226 П. **Метод блестящей полировки изделий из алюминия или его сплавов [с магнием]. Хеллинг, Нейнциг, Роли, Латтей** (Method of imparting high brilliancy to articles made of aluminum and its alloys. Helling Werner, Neunzig Heinrich, Rolie Johannes, Lattey Richard). Пат. США 2746849, 22.05.56

Патентуется водн. р-р состава (в *г-моль/л*): HNO_3 1,6—2,7; NH_3 1,8—3,5; HF 3,5—5—7; $Pb(NO_3)_2$ $25 \cdot 10^{-5}$—$25 \cdot 10^{-4}$. Для очистки поверхности применяют водн. р-ры CrO_3, $HMnO_4$, H_2SO_3, HNO_3, $HClO_4$, H_3BO_3 и Na-, K- и Ca-соли этих к-т в конц-ии 0,3—0,6 *г-моль/л*. Время обработки 5—30 сек.; т-ра р-ра 10—80°. М. Мельникова

72227 П. **Травление. Джонс** (Etching. Jones Rextord W.) [Photo-Engravers Research, Inc.]. Пат. США 2746848, 22.05.56

Патентуется р-р для травления Cu, состоящий из $FeCl_3$ и 0,4—10 *г/л* тиомочевины. М. Мельникова

XИМ

72228 П. Электролитическая обработка металлических изделий. Гискер, Бриттон (Electrolytic metal treatment and article. Giesker William C., Britton Richard K.) [The Autoyre Co., Inc.]. Пат. США 2746915, 22.05.56

Патентуется метод увеличения коррозионной стойкости стальных изделий, имеющих Cr- или Cr-Ni-покрытие, которое обычно катодно по отношению к стали в р-ре NaCl. Изделия обрабатываются катодно в водн. р-ре, содержащем соединения Cr^{6+} ($Na_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$, $NiCr_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $CuCr_2O_7$, $ZnCr_2O_7$, $CaCr_2O_7$). $D_к = 0{,}01—1{,}5$ *а/дм²*, время 1—2 мин., т-ра 110°; $7 > pH > 2{,}5$. В результате этой обработки образуются хроматные покрытия, анодные по отношению к основе. М. Мельникова

72229 П. Способ гальванического осаждения металлических покрытий под действием ультразвука. Рейх (Verfahren zum galvanischen Abscheiden metallischer Überzugsschichten unter Einwirkung von Ultraschall. Reich Robert Walter). Пат. ФРГ 953758 6.12.56

Ультразвуковые колебания подводятся через катодные подводки прямо на зажимы покрываемых изделий. Частота и длина волны ультразвука (УЗ) согласуется со скоростью передачи волн УЗ в применяемом металле. Генератор УЗ регулируется, и покрываемому изделию сообщается столько энергии УЗ, чтобы отраженной энергии было достаточно для поверхности всех изделий, в зависимости от числа одновременно покрываемых изделий. Сами пластинки, которые служат для передачи колебаний УЗ на предметы, укладываются в заглушающий материал, препятствующий передаче колебаний с пластинок на стенки ванны. С генератора УЗ может также отбираться переменный ток высокой частоты, который при электроосаждении металлич. покрытий накладывается на постоянный для улучшения качества электролитич. покрытий. В ванне устанавливаются отражательные перегородки или промежуточные стенки, отклоняющие волны УЗ так, что не появляется вертикальных волн, интерференции или затухания. Способ применен к электроосаждению блестящих и твердых Cr-осадков, при этом устранен ряд недостатков этого процесса (пористость, недостаточная сцепляемость на некоторых подкладках, недостаточная рассеивающая способность и т. д.). З. Соловьева

72230 П. Титановое покрытие. Хамада (チタニウムの電氣鍍金法. 浜田隆男), Японск. пат. 5159, 27.07.55

Раньше при титанировании использовали главным образом р-ры, содержащие TiO_2, $Ti(OH)_4$ или другие соединения Ti^{4+}. При электролизе этих р-ров ВТ незначителен и иногда Ti обратно переходит в р-р. Патентуемое изобретение заключается в том, что в качестве электролита используют р-р $Ti(OH)_2$ и $Ti(OH)_3$ в HF с добавками клея. Пример. В сосуд емк. 1 *л* вливается 500 *мл* H_2SO_4 (11° Bé), в которой полностью растворяется 200 *г* $Ti(OH)_4$. Анод — Pt-пластинка, катод — угольный стержень; диафрагма — из неглазурованного фарфора. В течение 15 мин. током 10—15 *а/дм²* при напряжении 3,5 *в* восстанавливают электролитич. путем Ti^{4+}. После этого в католит добавляют 30 *мл* конц. NH_4OH, в результате чего образуется осадок сине-фиолетового цвета, представляющий собой смесь $Ti(OH)_3$ и $Ti(OH)_2$. 150 *г* этого осадка растворяется в 40 *мл* HF (50% HF) и р-р разбавляется H_2O до 400 *мл*, добавляется 0,5 *г* клея. Полученный р-р использовался в качестве электролита. Анод — Pt-пластинка, катод — Pb- или Zn-пластинка. Расстояние между электродами 5 *см*. Электролиз проводился в течение 40—60 мин. при напряжении 3,0—3,5 *в* и $D_к = 5—8$ *а/дм²*. На катоде осаждается слой Ti серисто-пепельного цвета. pH р-ра поддерживали в пределах 2—5,0 путем добавления в р-р $Ti(OH)_3$. Катод завешивается в ванну под током. Н. Криницын

См. также: Включения Cu, Sb, Pb, Co, Te и Zn в катодный осадок Sn 71239. Поведение Sb при электрорафинировке Cu 712407. Крашение анодированного Al 72955. Боксит для осушения электролитич. Cl_2 72086. Сточные воды гальванич. цехов 72404. Автоматич. контроль на алюминиевом заводе 73495

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

72231. Система силикаты — вода. Аналогии между монтмориллоноидами и гидросиликатами кальция тоберморитовой группы. Некоторые экспериментальные данные о сорбции воды монтмориллонитом. Грудему (The silicate-water system: analogies between the montmorillonoids and the calcium silicate hydrates of the tobermorite group. Some experimental data for the sorption of water in montmorillonite. Grudemo Åke), Note Res. Progr. Swed. Cement and Concrete Res. Inst., 1956, № 5, 43 pp.) (англ.)

Для исследования были взяты образцы бентонитовой глины из шт. Аризона (США), которые тщательно очищались и распускались в большом кол-ве воды, после чего подвергались ультразвуковой обработке для лучшего диспергирования. Путем седиментации отделялась фракция размером > 1 μ. Более мелкие фракции отделялись с помощью центрифугирования. Были применены методы измерения адсорбции воды образцами с получением изотерм адсорбции и методы рентгенографич. исследования. На основе полученных данных предлагается примерная схема различных моделей расположения молекул воды между поверхностями слоев глины. Б. Левман

72232. Исследования силикатных минералов. Синтез и превращения минералов. Баррер (Some researches on silicates: mineral syntheses and metamorphoses. Barrer R. M.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 4, 155—179. Discuss., 179—184 (англ.)

Изучались продукты кристаллизации в гидротермальных условиях (до 450°) гелей состава (M^{2+}, $M_2{}^{+}$)$O \cdot A_2O_3 \cdot nSiO_2$ при $1 < n < 12$, где M^{2+} соответствует Ca^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, а M^{+} соответствует Tl^{+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Cs^{+}. Были синтезированы таким образом многие минералы, существующие в природе как цеолиты, полевые шпаты, слюды, а также много несуществующих в природе минералов. Наилучшая кристаллизация цеолитов происходила в щел. среде (pH 7—12), а глинистых минералов — в менее щел. среде. Присутствие в гелях значительных кол-в молекул NaCl, KCl, KBr, $BaCl_2$ и т. д. способствовало образованию кристаллич. решеток с пустотами, из которых эти молекулы могли затем удаляться, являясь своего рода катализаторами кристаллизации. Синтезировано много алюмосиликатов, содержащих Rb, Cs, Tl. Изучены с помощью микроскопа и рентгена и изображены диаграммы полей кристаллизации различных фаз в зависимости от т-р и составов исходного геля для алюмосиликатов Li и Na. Найдено, что анальцим является членом большой группы минералов подобной структуры. Удалось синтезировать в гидротермальных условиях ряд минералов, рассматриваемых до сих пор

как образующихся в природе при высоких т-рах, напр. калиевый полевой шпат. Гидротермальный лабор. синтез минералов представляет большой интерес как для выращивания минералов, так и для геохимии.
А. Говоров

72233. **Реакции в смесях твердых веществ. Гинстлинг А. М.** В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 483—498
Обзор. Библ. 94 назв. В. Кушаковский

72234. **Определение некоторых элементов в силикатах. Менковский М. А., Литвин К. И.,** Сб. научн. работ. Моск. горн. ин-т, 1957, вып. 1, 93—96
На большом числе образцов проведено сравнение классич. перхлоратного метода определения K_2O и по разности Na_2O с методом расчета из сульфатов щел. металлов. Метод расчета оказался непригодным для силикатных пород. Сравнение классич. перхлоратного метода определения K с ускоренным кобальтонитритным показало надежность последнего для определения K и Na в р-рах хлоридов или сульфатов. То же самое показало сравнение кобальтонитритного метода с методом определения щелочей фотометрией пламени.
В. Кушаковский

72235. **Радиометрическое определение содержания калия в силикатах и проверка рецептуры керамических масс. Дроздов Н. П., Боярский А. Г.,** Тр. Гос. центр. н.-и. ин-та технол. и организ. произ-ва М-ва радиотехн. пром-сти СССР, 1956, вып. 3, 102—107
Описывается радиометрический метод (РМ) анализа, позволяющий быстро и с достаточной точностью определять содержание K в отдельных компонентах керамич. масс, а также производить частичную проверку их рецептуры. РМ основан на том, что встречающийся в природе K всегда содержит 0,011% радиоактивного изотопа K^{40}, который, распадаясь, испускает β-частицы и γ-лучи. Содержание K в порошке РМ находится путем сравнения активностей анализируемого материала с активностью эталона — $CaCl_2$. Измерение интенсивности излучений препаратов производится с помощью счетных трубок АС-1 или АС-2, на которые надевается двустенный сосуд с предварительно засыпанным в него порошком. Результаты определений РМ содержания K в полевом шпате и керамич. массах показывают, что расхождение между данными РМ и хим. методов анализа $\leqslant$0,3% и находится в пределах ошибок опыта.
Г. Масленникова

72236. **Схематическое изображение на плоскости кристаллических решеток на примере шпинелей и корунда. Раш** (Die schematische Darstellung der Kristallvernetzung in der Ebene am Beispiel des Spinells und Korunds. Rasch Rudolf), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 87, № 18, 449—451 (нем.; рез. англ., итал., франц.)
Описан способ схематич. изображения структуры шпинелей, α- и γ-глинозема, учитывающий стехиометрич. соотношения различных атомов, а также возможность изоморфных замещений и свойства кристаллов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 23876.
В. Баландина

72237. **Определение глинистых минералов по способу окрашивания. Фаль** (Das präparative Anfärbeverfahren nach J. Leonhardt und F. Vahl. Ein makroskopisches Untersuchungsverfahren für Tonminerale. Vahl Fritz), Tonind.-Ztg, 1956, 80, № 23—24, 397—399 (нем.)
В результате смешивания исследуемого образца с 0,01 н. аммиаком и последующего встряхивания происходит отделение тонких частиц (< 2 μ) глинистых минералов от грубых составных частей. При наличии в исследуемом образце органич. связки производят предварительную обработку 6%-ным (и более) р-ром H_2O_2. При наличии в образцах связки, обладающей щел.-зем. свойствами (напр., делювиальная шлезвиг — гольштейнская глина), производят обработку 2 н. HCl с последующим тщательным промыванием и высушиванием при 45°. Для приготовления препарата испытуемый материал тщательно растирают шпателем или в ступке, небольшое кол-во его переносят на предметное стекло и добавляют 1—2 капли р-ра красителя. Высушивание препарата осуществляется при комнатной т-ре. Затем производится наблюдение частиц под лупой. Применение 25 различных органич. красителей позволило путем наблюдения интенсивности окраски частиц минералов и ее изменения идентифицировать многие глинистые минералы: кремнезем (гель), кварц, каолинит, диккит, галлуазит, флогопит, гидраргилит, бентонит и др.
Л. Плотников

72238. **Строение природных глин и их технические свойства. Митчелл** (The fabric of natural clays and its relation to engineering properties. Mitchell James K.), Highway Res. Board. Proc. 35. Washington, 1956, 693—713 (англ.)

72239. **Новый промышленный способ удаления железа из глин. Иблен** (Un procede industriel de deferrage des argiles. Hublin R.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 34, 61—63. Discuss., 63—65 (франц.; рез. англ., нем.)
Известные способы удаления из глин соединений Fe мало эффективны, требуют дорогостоящие реактивы, технологич. процессы сложны и трудно применимы в промышленных условиях. Описано полузаводское испытание нового способа удаления Fe из глин. Автор ограничивается лишь общими указаниями, так как патента на этот способ еще не выдано. Глина обрабатывается в водн. суспензии, проходя постоянными потоком через агрегат. Существующая эксперим. установка очищает 1 *т* глины в день. Содержание Fe у каолина снижается с 1.68 до 0,50—0,60%. Время переработки от нескольких до 30 мин. Этот способ испробовался до сих пор на глинах и каолинах, применяемых как заполнители для каучука и пластмасс. Лучше всего удаляется Fe, присутствующее в виде адсорбированных окислов или гидроокислов на глинистых частицах. Свободные окислы или гидроокислы Fe удаляются хуже. Пирит не удаляется.
А. Говоров

72240. **Обогащение трошковских глин в гидроциклоне. Белостоцкая Н. С., Чернов В. А.,** Огнеупоры, 1957, № 3, 101—105
Установлено, что обогащение успешно проходит без введения электролитов при содержании твердого в-ва в исходной пульпе 19—31%. При подаче исходной суспензии под давл. 2—2,5 *ати* обеспечиваются высокое извлечение глины в слив (93—97%) и миним. потери ее с песком (3—7%). При давл. 0,8 *ати* производительность гидроциклона составляет 1500 *л/час*, при давл. 2 *ати* 2273 *л/час*. Уд. расход электроэнергии при давл. 2 *ати* составляет 3,43 *квт-ч* на 1 *т* сухой обогащенной глины. После обогащения значительно увеличивается пластичность глин и возрастает их прочность в высушенном и обожженном состоянии; они разжижаются под действием электролитов (растворимого стекла, танина в комбинациях со щелочью и др.).
Г. Масленникова

72241. **О применении глин для очистки нефтяных масел. Верзал А. И., Янченко Н. И.,** Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов М-ва пром-сти строит. материалов БССР, 1957, вып. 5, 111—129

72242. **Керамические глины окрестностей Кшешовиц. Будкевич, Врохняк** (Glinki ceramiczne obszaru Krzeszowic. Budkiewicz Mieczysław,

ХИМ

Wrochniak Wanda), Przegl. geol., 1957, **5**, № 2, 55—61 (польск.)

Дана история эксплуатации, описаны геологич. исследования, характеристика и хим. состав. Высказываются соображения о возможности проведения дальнейших исследований в этом районе. Н. Лобанов

72243. Исследование химической стойкости польского андезита. Векера, Йодко, Пентлякова (Badanie odporności chemicznej polskiego andezytu. Wiekiera M., Jodko H., Pentlakowa Z.), Przem. chem, 1957, **13**, № 3, 164—171 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследована хим. стойкость 3 проб андезитов с гор Вжар и Ярмут, округа Пенин (ПНР), относящихся к амфиболово-авгитовым и амфиболовым разностям. Из пород были выпилены кубики с ребром 3 *см* и определены водопоглощение и $\sigma_{сж}$ (в среднем из 5 образцов) до обработки и после кипячения в течение 135 час. в р-рах: 75%-ной H_2SO_4; 20%-ной HCl; 65%-ной HNO_3; 30%-ного NaOH. Водопоглощение сырых образцов было в пределах 0,12—1,23%. $\sigma_{сж}$ кубиков, обработанных H_2SO_4, оказался в среднем выше, чем у сырых, для HCl и HNO_3— почти без изменения, а у образцов после NaOH резко снижался. Сырые и прокипяченные в к-тах и щелочи образцы были подвергнуты петрографич. изучению (увеличение 11), причем оказалось, что наиболее сильное действие на андезиты оказывает NaOH, затем следуют HCl, HNO_3 и H_2SO_4; средняя толщина реакционной корки (*мм*) составляет для: NaOH 2—3, HCl 1,5—4, HNO_3 1,5—4, H_2SO_4 0,5—1. NaOH и HCl в основном действуют на магматич. в-во андезитовой породы, нарушая. ее прочность. Наиболее плотные андезиты (водопоглощение $\leqslant$ 0,1%) лучше всего сопротивляются действию корродирующих агентов. Работы продолжаются. С. Глебов

72244. Основные свойства агальматолита с острова Хоккайдо. Уэи, Фукуи, Сува (北海道産蠟石の基礎的性質. 上井勲, 福井雅男, 諏訪博俊), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, **64**, № 732, 279—282 (японск.; рез. англ.)

Произведены хим. и рентгеноструктурный анализы, петрографич. исследование, дифференциально-термич. анализ, измерение термич. расширения, усадки и потерь веса при нагревании 3 проб агальматолита. Огнеупорность образцов: A 1710, B 1770, C 1730°; содержание Al_2O_3 (в вес. %): A 25,4, B 40,6, C 31,5; A — каолинито-кварцевая порода, B — каолинитовая, C — каолинито-пирофиллитовая. И. Смирнова

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

72245. Минералогия и некоторые структурные особенности главнейших разновидностей огнеупоров и керамики. Лапин В. В. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 114—132

Приведены общие данные о минералогич. составе и структуре динаса, фарфора, алюмосиликатных, в том числе корундовых, магнезитовых, хромомагнезитовых, доломитовых, хромитовых и форстеритовых огнеупоров, и характеристика главнейших составляющих минералов. Особо рассмотрены свойства термостойких кордиеритовых изделий с высокой механич. прочностью и низким коэф. термич. расширения. Кордиерит образуется в процессе обжига медленно и керамич. черепок чаще представляет собой конгломерат из неоднородных участков, обогащенных кордиеритом, муллитом или глиноэнстатитом.

Л. Плотников

72246. Исследование в системе (Ba, Ca, Pb)TiO_3. Мак-Куорри (Studies in the system (Ba, Ca, Pb)TiO_3. McQuarrie Malcolm), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 2, 35—41 (англ.)

Исследованы некоторые керамич. и диэлектрич. свойства составов в системе $BaTiO_3$—$CaTiO_3$—$PbTiO_3$. Образцы получали смешением уже синтезированных $BaTiO_3$, $CaTiO_3$ и $PbTiO_3$ и обжигом смесей в среде воздуха при т-ре 800—1400°. При этом показано, что разложение титаната свинца при обжиге тройного состава выражается функцией $Ae^{-B/RT}$, где A и B— константы, R — газовая постоянная, T — абс. т-ра. Интервал спекания составов в данной системе, вследствие быстро увеличивающейся потери Pb с т-рой обжига, очень короткий. Область твердых р-ров на линии $BaTiO_3$—$CaTiO_3$ распространяется до 35% третьего компонента — $PbTiO_3$. Диэлектрич. свойства составов находятся в соответствии с присутствующими фазами, так добавка 38% мол. $CaTiO_3$ (не сегнетоэлектрик) к $PbTiO_3$ снижает т-ру Кюри последнего до комнатной. Образцы, обожженные при т-ре до 1250°, имеют состав поверхности (на глубину ~0,1 *мм*), обогащенной TiO_2, т. е. со свойствами, отличными от основного состава образца, что неблагоприятно отражается на применении данных образцов, напр. в виде конденсаторов. А. Черепанов

72247. Электрические свойства индийских слюд. Параллельные потери. Мандал, Рой (Electrical properties of Indian mica — parallel loss. Mandal S. S., Roy S. B.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, **3**, № 4, 167—173 (англ.)

Исследованы электрич. свойства слюд различных индийских месторождений. Указывается, что имеющиеся в литературе данные о диэлектрич. потерях слюд относятся к измерениям их в перпендикулярном направлении относительно основной плоскости. Измерение же в направлении, параллельном основной плоскости, дало более высокие значения величины диэлектрич. потерь (параллельные потери). Определение параллельных потерь производилось при атмосферных условиях т-ры и давления и при частоте 1 *Мгц* на *Q*-метре Boonton (типа 160A) с использованием спец. электродов. Установлено что фактор мощности в направлении, параллельном направлению расщепления, больше, чем в перпендикулярных направлениях. Это объясняется тем, что диэлектрич. потери более значительны благодаря пластинчатой поверхности. Так же, как и в случае перпендикулярных потерь, параллельные потери не дают возможности установить влияние включений, примесей и т. п. Параллельные потери возрастают с увеличением толщины образца. Г. Масленникова

72248. Обжиг керамики в высокочастотном поле. Бухнер (Keramikbrand im Hochfrequenzfeld. Buchner Siegfried), Keram. Z., 1957, **9**, № 2, 63—64 (нем.)

Все существующие методы обжига керамич. изделий имеют тот недостаток, что нагревание изделий происходит с поверхности и вследствие недостаточной теплопроводности создается перепад т-р, вызывающий большие напряжения. Как правило, время обжига длится несколько часов и даже дней. От этих недостатков свободен нагрев керамич. изделий в ВЧ-поле. Поляризованные частички в-ва под действием ВЧ-поля изменяют свою ориентацию, что вызывает нагревание тела. Скорость нагревания (A) зависит от частоты поля (P), диэлектрич. постоянной (α), емкости электрич. поля (F), напряженности динамич. электрич. поля (E) и фактора потерь (tg δ). $A = E^2 2\pi P\alpha \cdot \mathrm{tg}\,\delta \cdot F$. Напр., при частоте в 35 *Мгц* можно нагреть керамич. изделия весом ~ 1 *кг* от 20

до 200° приблизительно за 1,5 мин. Сушка керамич. материалов в ВЧ-поле известна давно. При обжиге изделий в ВЧ-поле не обязательно разделять процессы сушки и обжига. Нагревание керамич. тел зависит от фактора потерь и электропроводности. Если фактор потерь растет с т-рой, то образцы греются сильнее. Увеличение электропроводности может привести к индукционному нагреву. В. Кушаковский

72249. **К вопросу о ферритизации цинка. Агеенков В. Г., Торопова Т. Г.,** Цветн. металлы, 1956, № 5, 50—54

Изучена зависимость процесса ферритизации Zn от т-ры (в пределах 500—900°), продолжительности нагревания (2—4 час) и мол. отношения $ZnO:Fe_2O_3$ (1:0,5; 1:1 и 1:2), а также влияние на этот процесс добавок (в % от веса ZnO): CaO, 3,5—70, PbO 2—5, CuO и Al_2O_3 до 5. ZnO получена из электролитного Zn, Fe_2O_3 — растворением металлич. Fe в HNO_3 с последующим прокаливанием азотнокислого Fe при 600 и 800°. Степень ферритизации определялась количественно по содержанию Zn, растворимого в 7%-ной H_2SO_4, и качественно — рентгеноструктурным анализом. Процесс ферритизации Zn начинается при 500° и наиболее интенсивно протекает в интервале т-р 550—750°, причем интенсивность процесса в интервале т-р 500—700° в известной степени зависит от т-ры приготовления Fe_2O_3. В интервале т-р 750—900° кол-во ферритизирующегося Zn почти не изменяется, что подтверждает рациональность применяемого в последние годы з-дами (с целью интенсификации процесса) обжига при 800—900°. Все исследованные добавки, и в особенности CaO и PbO, тормозят процесс ферритизации и уменьшают кол-во ферритизируемого Zn. С повышением т-ры тормозящее действие CaO усиливается, PbO, в связи с распадом феррита свинца, выше 700° ослабляется. Al_2O_3 при 800—850° начинает связывать ZnO в шпинель, что объясняет наблюдаемое в практике обжига концентратов явление «пережога» (уменьшение кол-ва растворимого в к-те Zn). Б. Сомин

72250. **Исследования спеченных материалов из металлических и неметаллических составных частей. Эйзенкольб, Рихтер** (Untersuchungen an Sinterwerkstoffen aus metallischen und nichtmetallischen Bestandteilen. Eisenkolb Friedrich, Richter Walter), Silikattechnik, 1957, 8, № 4, 140—147 (нем.; рез. англ., русск.)

Описывается приготовление и исследование керметов, в которых металлич. составляющей является Fe, а керамич. составляющей — глинозем, кварц или молотый фаянс, содержащий (в %): SiO_2 67,4 и Al_2O_3 19. Fe содержало следующие примеси (в %): C 0,07, Mn 0,24, S 0,033, Si 0,02, P 0,0009, Cu 0,24. Из комбинации Fe с кварцем никаких технически пригодных материалов получить не удалось, так как образец, содержащий всего лишь 5% SiO_2, уже обладал неудовлетворительными механич. свойствами. В двух других системах была определена зависимость теплопроводности, электропроводности, предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$), плотности от состава и т-ры обжига. Отмечается, что незначительная добавка Fe (до 15%) к Al_2O_3 значительно повышает $\sigma_{изг}$ образцов, обожженных выше т-ры плавления Fe (1650° и 1750°). При большем содержании Fe $\sigma_{изг}$ понижается вследствие образования в образцах капель Fe. Оптимальная т-ра спекания образцов из Fe с молотым фаянсом 1250—1300°. Добавка >40 вес.% фаянса к Fe резко понижает электропроводность спеченных образцов. Повышение т-ры обжига незначительно увеличивает электропроводность. В. Кушаковский

72251. **Образование поверхности литых керамических изделий как следствие поверхностного натяжения. Салманг, Ден, Врумен** (De vorming van het keramisch oppervlak tengevolge van de oppervlaktespanning. Salmang H., Deen W., Vroemen A.), Klei, 1956, 6, № 11, 566—571 (голл.)

См. РЖХим, 1957, 16348.

72252. **Совершенствование производства строительной керамики. Голубович С. Р., Рост П. П.,** Стекло и керамика, 1956, № 12, 14—18

На основании проведенных ВНИИСтройдормаш совместно с НИИСтройкерамикой работ рекомендуется переход на формование масс с влагосодержанием, близким к максим. молекулярной влагоемкости. Изготовлены образцы передвижной установки СМ-531 и стационарной СМ-532 для получения полувлажного сырца, включающие: модернизированный ящичный подаватель, дырчатые вальцы, пресс полувлажного формования, обеспечивающий давл. 15—30 *атм*, резательный автомат, укладчик сырца, ковшовый конвейер. Отмечается, что для получения прочного сырца может быть использовано сырье с карьерным влагосодержанием, но не $>12\%$. Указывается, что способом полувлажного формования можно производить широкий ассортимент изделий: лицевые, стеновые высокопустотные, тонкостенные, черепицу, трубы, а также спец. керамику и безобжиговые изделия. П. Беренштейн

72253. **Исследования выцветов на кирпичах. Поджи** (Note su alcune recenti esperienze a proposito delle efflorescenze sui laterizi. Poggi L. A.), Ind. ital. laterizi, 1956, 10, № 5-6, 233—234 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обзор. И. Смирнова

72254. **Морозостойкость строительного кирпича и пути ее повышения. Гурьев Ф. В.,** Тр. Уральского политехн. ин-та, 1956, сб. 55, 106—123

Исследование показало, что в начальной стадии замораживания кирпича имеет место вытеснение из его капилляров некоторой части воды, которая затем или испаряется или замерзает. Вместе с вытесняемой водой эвакуируется частично воздух как растворенный, так и защемленный, что подтверждается увеличением водопоглощения кирпича после оттаивания. Установлено, что по мере увеличения относительного кол-ва вытесняемой из капилляров кирпича воды (и воздуха) морозостойкость должна сначала понизиться, а затем, когда это кол-во превысит 40—60% от величины приращения объема при замерзании всей воды, повыситься. Делается вывод, что для кирпича с исходным коэф. морозостойкости $>0{,}92$ вытеснение воды в соответствующем кол-ве является необходимым условием, чтобы он выдержал испытание. На 2 з-дах достигнуто существенное снижение коэф. морозостойкости и соответственно повышение морозостойкости кирпича путем ввода в состав шихты древесных опилок. П. Беренштейн

72255. **К вопросу о морозоустойчивости кирпича. Алексеев Г. Б.,** Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1956, № 12, 57—64

Изучение характера разрушения кирпича при испытании на морозостойкость показало, что одной из основных причин плохой морозостойкости является тончайшая свиль, возникающая в результате прессования через мундштуки. Отмечается, что хороший обжиг необходим, но не является решающим для получения морозостойкого кирпича. Рекомендуется ввод в шихту отощающих или выгорающих добавок, которые, создавая жесткий скелет глиномассы, препятствующий образованию свилеватости, способствуют улучшению морозостойкости кирпича.

П. Беренштейн

ХИМ

72256. Экономичная сушка грубой керамики. Зимон (Die wirtschawtliche Trocknung für Grobkeramik. Siemon G.), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 24, 924—926 (нем.)

Для сокращения сроков сушки и снижения расхода тепла в камерных сушилках рекомендуется установка циркуляционных вентиляторов, а также применение взамен деревянных более теплопроводных металлич. рамок с отверстиями. П. Беренштейн

72257. Формовка канализационных керамических труб. Ващенко Н. Е., Стекло и керамика, 1956, № 12, 21—22

Описан предложенный автором механизм для оправки труб и нарезки канавок непосредственно на вертикальном вакуум-прессе СМ-88 во время формовки. П. Беренштейн

72258. Производство глиняной черепицы в Германской Демократической Республике. Михальчиков Н. И., Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1956, № 12, 35—46

Отмечаются следующие особенности произ-ва, обеспечивающие высокое качество глиняной черепицы: тщательная подготовка и обработка шихты, удаление из нее всех включений и плохо переработанных частиц глины, увлажнение глины не в глиномешалках, а в ящичных подавателях, либо в питателях тарельчатого типа, что создает условия для ее лучшей последующей обработки; тщательный контроль технологич. параметров, включая даже незначительные детали произ-ва. Формование ленточной и штампованной черепицы ведется при влажности 21—23%. Для сушки используется только чистый воздух, подогреваемый в калориферах или отбираемый из зоны остывания печей. На большинстве з-дов применяются камерные сушилки. Продолжительность сушки 3—9 суток. Брак после сушки 2—12%. Лучшие результаты по качеству достигаются при работе камер сушилок под давлением. На обжиг черепица поступает с остаточной влажностью $\leqslant$ 3—4%, обжиг ведется до легкого спекания черепка. П. Беренштейн

72259. Паросиловое хозяйство и данные баланса тепла на кирпичных заводах, располагающих паровыми машинами. Шинер (Wärme-Kraftwirtschaft und Wärme-Haushalt in Dampf-Ziegelwerken. Schiener Norbert), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 24, 911—922 (нем.)

Рассматриваются условия наиболее целесообразного распределения тепла на кирпичных з-дах средней мощности, располагающих паровыми машинами. Установлено, что для рентабельных сушилок с невысоким уд. расходом воздуха (50—70 *кг* на 1 *кг* испаренной влаги) потребность в тепле может быть полностью покрыта за счет тепла, отбираемого из зоны охлаждения печей и отработанного пара паровых машин. Максим. кол-во тепла, отбираемого из зоны охлаждения кольцевых печей для целей сушки, может составить 38% из общего расхода топлива на обжиг, что соответствует 170 *ккал* на 1 *кг* садки; максим. кол-во тепла отработанного пара, которое может быть использовано для сушки, соответствует 155 *ккал* на 1 *кг* садки. Общий расход топлива на обжиг резко возрастает с увеличением кол-ва отбираемого на сушку тепла, рекомендуется максим. использование тепла отработанного пара при экономном расходовании тепла из зоны остывания печей. П. Беренштейн

72260. Техника строительства гофманских печей для обжига кирпича. Баллони (Tecnica della costruzione dei forni Hoffmann per la cottura dei laterizi. Balloni R.), Ind. ital. laterizi, 1956, 10, № 3, 99—104 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассмотрены основные вопросы проектирования гофманских печей (ГП) и описано применение для их внутренней футеровки природного полуогнеупорного материала «энферо», обширные залежи которого имеются в провинциях Тоскана и Кампанья. «Энферо» имеет состав (в вес. %): SiO_2 66—67, Al_2O_3 21,4—16,7, CaO + Fe_2O_3 11—8,3; п.п.п. 1,2—3,5, огнеупорность 1100—1200°, легко обтесывается, достаточно прочен. Из него делают блоки размером 35 × 28 × 30 *см* и выкладывают ими стены и своды ГП. Первая ГП, выложенная из него, проработала ~30 лет. В последнее время в Риме построены из «энферо» 4 ГП для обжига пустотелого кирпича с каналом шириной 4,55—4.68 *м*, длиной 131—227 *м*. И. Смирнова

72261. Тугоплавкие окислы как основа современных огнеупоров. Литваковский А. А., Сб. науч. работ по химии и технологии силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 283—303

В произ-ве огнеупорных материалов используется сырье, содержащее окислы Si, Al, Cr, Mg, Ca, Be, Zr, Hf, Ce и Ti. Рассмотрены свойства элементов, образующих тугоплавкие окислы и связь между электронным строением атомов и ионов и т-рой плавления металлов и окислов. В частности, рассмотрена зависимость т-ры плавления простых в-в и окислов металлов от следующего: а) положения элементов в периодич. системе, б) радиуса ионов, в) координационного числа и плотности упаковки ионов в кристаллич. решетке, г) характера связи в кристаллах и поляризуемости катионов, д) теплот образования и энергии кристаллич. решетки. Приведено 15 таблиц с числовыми значениями констант хим. и физ. свойств окислов. Н. Година

72262. К вопросу о путях регулирования микроструктуры корундовой керамики. Волосевич Г. Н., Полубояринов Д. Н., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 1, 152—155

Приводятся результаты исследования микроструктуры корундовой керамики, изготовленной на основе предварительно обожженного до 1450° технич. глинозема марки Го, методом протяжки пластифицированной парафином массы, обожженной в окислительной среде для удаления пластификатора и окончательно обожженной в восстановительной среде в электроводородной печи. Установлено, что с повышением т-ры обжига происходит постепенное уплотнение черепка. В начале спекания идет интенсивный рост кристаллов, а при т-ре 1650° интенсивность роста замедляется. Черепок мелкокристаллич. строения можно получить не только при низких т-рах обжига, но и при кратковременном нагреве до более высоких т-р. При длительной выдержке или при повторных обжигах черепок приобретает крупнокристаллич. строение. Размеры пор в кристаллах корунда в среднем близки к размеру зерен исходного порошка. Наибольшее кол-во пор приходится на середину кристаллов, на краях кристаллов они имеются в незначительном кол-ве. Рассматривается механизм действия добавок на спекание и характер кристаллизации корундового черепка. Так, добавки MgO, MgF_2, CaO, ZrO_2 в кол-ве 0,5—2,5% вызывают резкое сокращение размеров кристаллов корунда в черепке. Действие добавки MgO объясняется образованием шпинели по поверхности кристаллов корунда, что в дальнейшем мешает их рекристаллизационному росту. При введении CaO обнаруживается новообразующееся в-во — β-глинозем. Напротив, введение добавок ZnO, TiO_2, Fe_2O_3, MnO, Cr_2O_3 и др. вызывает рост кристаллов корунда. Особенно эффективно действует TiO_2, которая образует с корундом твердый р-р внедрения. Исследовано влияние добавок 2,5 и 5,0% трех синтезированных стекол, отвечающих эвтектич. составам

3-компонентных систем: $MgO-Al_2O_3-SiO_2$; $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ и $CaO-B_2O_3-SiO_2$. Эти добавки снижают т-ру спекания черепков с 1700° до 1500—1550°, вызывают ограничение роста кристаллов корунда, исчезновение пор в кристаллах (рекристаллизация корунда в данном случае идет через жидкую фазу) и значительно повышают прочность спекшегося материала. Г. Масленникова

72263. **Керамические материалы для ракетных двигателей. Кальзинг** (Keramische Stoffe für Raketenantriebe. Kalsing H.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1956, 89, № 17, 414—416 (нем.)

К материалам, используемым в ракетных двигателях, предъявляются высокие требования. В камере сгорания развиваются т-ры 2200—3900° и давл. 20—70 *кг/см²*, в сопле — скорости выше звуковых, длительность воздействия от 5 сек. до 30 мин. В качестве керамич. материалов для футеровки камеры и особенно сопла за последнее время применяются (в США) высокоогнеупорные в-ва: карбиды Hf, Ta, Mo, Nb, Ti, V, W, Zr, нитриды B, Ta, Ti, Zr, огнеупорность которых 2500—4000°. Между металлич. корпусом и огнеупорной футеровкой камеры сгорания применяют легковесные огнеупорные бетоны. Приведены соображения по выбору футеровочных материалов для ракетных двигателей. Г. Масленникова

72264. **Специальные огнеупоры. Свойства и технология. Истер** (Special refractories-properties and production. Easter G. J.), Ceramic Age, 1957, 69, № 3, 19—23, 35—36 (англ.)

Описаны свойства и технология произ-ва огнеупоров на основе SiC, Al_2O_3, муллита, циркона и ZrO_2, по опыту Electro Refractories & Abrasives Corp. (США). Огнеупоры из SiC находят широкое применение в качестве огнеупорного припаса при обжиге керамич. изделий. Для повышения стойкости огнеупоров и изоляции зерен SiC от непосредственного контакта с O_2 изделия часто покрывают защитной обмазкой в виде глазури на основе соединений MgO, B_2O_3, сырого и обожженного кианита и др. Фирмой недавно выпущены на рынок 3-слойные огнеупорные плиты (дуплекс или сэндвич), у которых средний слой выполнен из SiC, а наружные с каждой стороны — из Al_2O_3, муллита или циркона. Вводимые по необходимости (для компенсации неодинакового коэф. теплового расширения слоев) некоторые добавки дополнительно защищают SiC от воздействия O_2 и способствуют удлинению срока службы. Применение плит оказалось рациональным при обжиге новых марок ферритов и титанатов, с которыми они не реагируют. Отмечены особенности технологии спец. огнеупоров: а) формовка всех изделий производится исключительно сухим прессованием при больших давлениях; б) т-ра обжига изделий из SiC 1450—1540°, муллитовых 1480—1780°, циркониевых 1700°; обжиг изделий из SiC производится с хорошей циркуляцией воздуха, чтобы избежать образования черной сердцевины, резко снижающей качество изделий. В. Злочевский

72265. **Производство каолиновых изделий по полусухому способу прессования и их свойства. Дыгало М. И., Белуха П. Г., Шахнович И. Г.,** Огнеупоры, 1957, № 5, 199—202

Описаны технологич. схема произ-ва каолиновых изделий по полусухому способу прессования, освоенная Велико-Анадольским шамотным з-дом им. Ворошилова, и свойства изделий. Шихта многошамотных фасонных изделий (I) состоит из 85% каолинового шамота и 15% каолина, а нормального кирпича (II) — из 60% каолинового шамота, 30% каолина и 10% часов-ярской глины. I прессуют при влажности 7,2—8,4% на 160-*т* фрикционном прессе при 3—4 ударах; $\sigma_{сж}$ сырца 43—52 *кг/см²*, усадка в обжиге 1%; II прессуют на прессе СМ-143 в 2 формах при 6 циклах/мин; $\sigma_{сж}$ сырца 18—24 *кг/см²*, усадка в обжиге 3%. Кажущаяся пористость I и II (соответственно) 18,3—22,7 и 20,1—27,0%, об. в. 2,08—2,14 и 1,94—2,06 *г/см³*; термостойкость > 25 и > 15 водяных теплосмен. В. Злочевский

72266. **Изменение фазового состава безобжигового огнеупора из первичных каолинов после службы. Карякин Л. И., Маргулис О. М.,** Огнеупоры, 1957, № 3, 123—126

Приведены результаты исследования фазового состава безобжигового каолинового кирпича (БКК), из 85% шамота из положского каолина + 15% сырого каолина, после службы в течение длительного периода в крышках и стенах нагревательных колодцев при 1400—1450° и в термич. печи при 1350°. В процессе службы в кирпиче возникают зоны: неизмененная, переходная и рабочая. Начиная с переходной зоны, различим муллит, кол-во которого в рабочей зоне достигает 30—40%. В результате петрографич. исследования обнаружено, что муллит из кирпича в крышках колодцев вместо игольчатой имеет изометрич. коротко-призматич. форму и характеризуется повышенным содержанием Fe_2O_3 (2,46%) и пониженной т-рой плавления (на 45°). Установленная в процессе службы более высокая стойкость БКК, по сравнению с полукислым, объясняется наблюдаемой в БКК лучшей муллитизацией, связанной с повышенным содержанием Al_2O_3 ($Al_2O_3 + TiO_2$ 40,0%). Г. Масленникова

72267. **Причины разрушения пористых керамических камней при службе в атмосферных условиях. Петров Л. К.,** Сб. научн. работ. Н.-и. ин-та стройматериалов М-ва пром-сти строит. материалов БССР, 1957, № 5, 53—67

Экспериментальные работы, проведенные в лабор. и производственных условиях, подтверждают предположение, что причиной разрушения керамич. камней являются скалывающие напряжения, возникающие в материале вследствие его набухания при насыщении водой. Разрушения пористой керамики при попеременном замораживании и оттаивании в воде вследствие напряжений, создающихся в материале силами давления, увеличивающегося при замораживании воды, являются вторичным фактором. Исследования 4 Белорусских глин, различных по своим физ.-хим. свойствам, показали, что основной причиной образования трещин и отслаивания является расширение черепка при насыщении его водой. Линейное расширение образцов при насыщении их водой уменьшается: при повышении т-ры обжига (от 500 до 1000°), в случае создания однородности структуры черепка путем введения отощающих добавок (шамота, песка), при лучшей обработке глиняной массы путем использования более совершенных глиноперерабатывающих машин и при применении пароувлажнения. Д. Шапиро

72268. **Служба огнеупоров в футеровке сталеразливочных ковшей. Макарычев А. Р.,** Огнеупоры, 1957, № 3, 105—109

Для кладки футеровки сталеразливочных ковшей емк. 200 *т* применяется шамотный кирпич, изготовляемый по пластичному способу. При одностопорной разливке стали стойкость кирпича составляла 7,5, а при двухстопорной — 8,6 плавок. Применение кирпича полусухого прессования привело при равных условиях эксплуатации к увеличению стойкости футеровки при двухстопорной разливке соответственно до 12,8 и 13,4 плавок. В целом стойкость футеровки ковшей повысилась с 8,1 до 11,7 плавок, уд. расход ков-

XUM

шевого кирпича снизился с 8,0 до 6,4 *кг/т*; экономия кирпича составила 22 000 *т*. В. Злочевский

72269. **Обзор работ Британской исследовательской керамической ассоциации.** Додд (The British Ceramic Research Association. Dodd A. E.), Metallurgia, 1956, 54, № 324, 161—162 (англ.)

Кратко упомянуты главнейшие результаты ранее опубликованных работ Британской керамич. исследовательской ассоциации по шамотному кирпичу для сталеразливочных ковшей (см. РЖМеталлургия, 1957, 1800, 1801). На основании заводских испытаний установлено, что ковшевой припас должен иметь пористость < 15% и иметь дополнительный рост при 1410°. Хим. состав и огнеупорность, по-видимому, не оказывают существенного влияния на срок службы ковшевого кирпича. В. Злочевский

72270. **Характеристика покрытий из огнеупорных окислов, наносимых распылением в пламени.** Олт (Characteristic of refractory oxide coatings produced by flame-spraying. Ault Neil N.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 3, 69—74 (англ.)

Изучены свойства покрытий из Al_2O_3 (I), стабилизированной ZrO_2 (II) и $ZrSiO_4$ (III), нанесенных распылением керамич. стержней диам. 3,5 *мм* в пламени ацетилено-кислородной горелки струей сжатого воздуха. При этом окислы должны плавиться не возгоняясь, а расплав в струе воздуха должен находиться в форме капель, не образуя нитей. Приведены микрофотографии поперечных сечений покрытий толщиной 0,10—0,12 *мм* на нержавеющей стали. Покрытия I и II слоистые, причем в случае I слои толще и достигают 0,01 *мм*. Покрытие III обладает большой плотностью вследствие наличия стекловидной фазы. Закалка, сопровождающая процесс распыления I, приводит к образованию γ-Al_2O_3, а последующий нагрев в течение 45 мин. при 1460° — к обратному превращению в α-Al_2O_3. Уд. вес (I, II, III соответственно) 3,6, 5,71, 4,15; об. в. 3,3, 5,2, 3,79 *г/см*³; общая пористость 8,7, 8,9, 8,8%. $ZrSiO_4$ при нагревании диссоциирует, поэтому III состоит из 2 фаз: стекловидной SiO_2 и кристаллич. ZrO_2 с кубич. структурой. Образцы для термич. и механич. испытаний из I готовили напыливанием на графит и последующим снятием, а из II и III нанесением на медную трубку и растворением ее в HNO_3. Приведены данные о термич. расширении, теплопроводности и механич. свойствах покрытий. В. Кушаковский

72271. **Процесс «Ваналь» — новый способ защиты огнеупорных материалов от коррозии.** Штеркер (Le procédé Vanal, nouveau moyen de protection contre la corrosion des matériaux réfractaires. Staerker A.), Silicates industr., 1956, 21, № 12, 509—512 (франц.)

В 1950 г. был предложен способ защиты огнеупорных изделий из SiC от окисления, известный под названием процесса «ваналь» (ПВ). Он основывается на законах поверхностного натяжения. На основе этого принципа был получен состав «Ваналь» (СВ), обладающий весьма низким поверхностным натяжением. СВ был успешно проверен в производственных условиях. Футеровка камеры сгорания туннельной печи, выполненная из SiC, выходила из строя обычно после 12—18 месяцев работы. После «ванализации» футеровка печи через 15—24 месяца осталась практически новой и позволяла дальнейшую эксплуатацию камеры сгорания в течение еще 1—2 лет. ПВ может быть применен к любым огнеупорам, в частности алюмосиликатным, благодаря чему их газо- и шлакопроницаемость снижается до нуля. СВ защищает поверхность подобно пленке резины. Так, шамотный свод туннельной печи, в которой производился обжиг при 1300° эмалированных изделий (эмаль содержала Pb), после нанесения тонкого слоя СВ работал без каплеобразования и без порчи эмали в течение > 5 лет. В стекловаренных печах ПВ лучше всего защищает те участки огнеупорной кладки, которые подвергаются воздействию паров и капель стекла, напр. своды регенераторов стекловаренных печей. Приведены фото обработанных СВ и не обработанных им огнеупоров после службы. В. Злочевский

72272. **Влияние сульфитно-спиртовой барды на длительность сушки и качество магнезитовых изделий.** Готлиб М. Б., Огнеупоры, 1957, № 5, 202—204

Введение добавки сульфитно-спиртовой барды (ССБ) в магнезитовую массу в кол-ве до 1% не изменяет длительности сушки; при 1,5% ССБ остаточная влага в изделиях при одинаковых условиях сушки увеличивается на 50%, при 2% ССБ — вдвое, при 3% ССБ — приблизительно втрое. Качество изделий не зависит от кол-ва введенной ССБ. Имеется возможность снижения брака после сушки при введении в массу ≥ 3% ССБ и укладки сырца непосредственно на вагонетки. В. Злочевский

72273. **Влияние объемного веса хромитов на разбухание хромомагнезитового кирпича.** Бут, Хедли (Influence of the bulk density of chromites on the bursting tendency of chrome-magnesite bricks. Booth C., Hedley C.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 4, 185—189 (англ.)

Изучено влияние об. веса хромитов (X) месторождений Греции, Турции, Родезии и Сьерра-Леоне на разбухание хромомагнезита (ХМ) под воздействием Fe_3O_4. Об. вес X колебался в пределах 3,45—4,20 *г/см*³. В первой серии опытов образцы, состоящие из 70% сырого X с зернами 3,2—0,42 *мм* и 30% тонкоизмельченного магнезита, прессовали при давл. 420 *кг/см*² и обжигали при 1400° в течение 36 час. Разбухание изменялось от 1,1% у ХМ из X Сьерра-Леоне до 31,5% — из родезийского X; никакой зависимости между об. весом X и разбуханием не было обнаружено. Во второй серии опытов те же виды X и, кроме того, X с Филиппин обжигали при 1400° в течение 2 час., определяли изменение их об. и уд. весов и изучали влияние этого изменения на разбухание ХМ-образцов того же состава (70 : 30). Установлено, что отношение X к предварительному обжигу является различным: у некоторых X об. вес увеличивается (с 3,55 до 3,80 или с 3,85 до 3,97 *г/см*³), у других уменьшается (с 3,78 до 3,59 или с 3,82 до 3,62 *г/см*³), у третьих почти не изменяется; уд. вес во всех случаях увеличивается. Опыты показали, что у ХМ из X с увеличивающимся или неизменным уд. весом разбухание незначительно и наоборот. Соотношение уд. весов сырого и обожженного X может быть использовано как основа для предсказания разбухания ХМ в службе. В. Злочевский

72274. **Спекание ортосиликата магния из природного сырья.** Куколев Г. В., Щеглов С. И., Огнеупоры, 1957, № 5, 193—199

Изучено влияние добавок V_2O_5, Li_2O, P_2O_5, B_2O_3 и технологич. факторов на получение из уктусского дунита и веселянского талькомагнезита плотных форстеритовых огнеупоров. Установлено, что наилучшее спекание достигается у образцов из обожженного в виде брикетов талькомагнезита с добавкой 25% каустич. магнезита: истинная пористость после обжига при 1500° без введения добавок 23,7%, а введение в брикет 1% B_2O_3 или P_2O_5 снижает пористость соответственно до 10,5 и 11,4%, об. вес повышается с 2,6 до 3,03—3,06 *г/см*³, $\sigma_{сж}$ с 1000 до 1560—1600 *кг/см*², огнеупорность и т-ра деформации под нагрузкой несколько снижаются, соответственно на 20 и на 10°.

Петрографич. анализ показал, что введение добавок B_2O_3 и P_2O_5 приводит к увеличению содержания форстерита соответственно с 77 до 82% и с 78 до 85% и увеличению размеров зерен форстерита. Усадка изделий из предварительно обожженного сырья с добавками составляет 2—3%. В качестве технич. добавки могут быть рекомендованы природные апариты, содержащие B_2O_3 и MgO или содержащие P_2O_5 аммофоз (искусств. удобрение), чистые фосфориты или апатиты. В. Злочевский

72275. Наблюдения за огнеупорами для газогенераторов. Оливер, Карр (Observations on refractories for gas retorts. Oliver H., Carr K.), Ceramics, 1957, 9, № 98, 12—18 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 27704.

72276. К вопросу о пересмотре стандарта на нормальные огнеупорные изделия (ГОСТ 389—41). Никулин В. М., Огнеупоры, 1957, № 5, 228—229

Предложено расширить сортамент нормальных огнеупоров, установленный ГОСТ 389—41, включив в него трехчетвертные и полуторные изделия, клин торцовый и ребровый размером 230 × 115 × 65 × × 45 *мм* и нормальный кирпич толщиной 75 *мм* и пр. Дано обоснование предлагаемым изменениям. В. Злочевский

72277. Определение абразивной твердости материала при помощи отпечатка. Ч. I. Раздел 2. Твердость по отпечатку. Раздел 3. Метод истирания. Гродзинский (Testing indentation and abrasive hardness of hard materials. Sec. II. Indentation hardness. III. Abrasion testing. Grodzinski P.), Industr. Diamond Rev., 1956, **16**, № 193, 228—229; 1957, **17**, № 194, 7—14; № 195, 29—35 (англ.)

2. Приведено сравнение различных способов определения твердости (Т) материалов по отпечатку. Автором предложен для определения Т по отпечатку так называемый «двойной конусный» наконечник из технич. алмаза, который в одном сечении представляет собой тупой угол $\alpha = 154°$, а в другом — сферич. поверхность с $r = 2$ *мм*. По приведенным данным двойной конус при испытании Т подвергается напряжению в 8,7 раза менее, чем пирамидка Кнопа. Приведены данные, показывающие правильность выбора угла α и r, описан способ изготовления предложенного наконечника из алмаза. С. Глебов

При определении Т и микротвердости вдавливанием по отпечатку в значениях Т $H = P/O$ *кг/мм²*, где P — нагрузка в *кг*, O — поверхность пирамиды или площадь отпечатка в *мм²*. Рекомендуется определять Т как нагрузку при постоянной глубине вдавливания конуса для любого материала или независимо от его свойств определять графич. связь между $\lg h$ и $\lg P$ по ф-ле $h = P/d^n$. Приведены экспериментально определенные значения H и h по двойному конусу и по алмазной пирамиде для различных материалов. Описан прибор для определения Т, автоматически поддерживающий определенную глубину вдавливания и регистрирующий полную деформацию (упругую и остаточную) как функцию нагрузки $P = 1$ *кг* и времени. Полученные диаграммы вдавливания на приборе двухконусным алмазом характеризуют качество материала более полно, чем испытания на разрыв. Н. Згонник

3. Описаны современные приспособления для шлифования плоскостей алмазов и др. драгоценных камней, для измерения усилий сдвига, расхода мощности, искрения и т-ры нагревания круга при шлифовании. Приведено также краткое описание приборов для определения твердости при помощи ручного станка с абразивным кругом, вращающимся на гибком валу, и прибора в вращающимся барабаном (1500 об/мин) для определения истираемости абразивов. Предложена программа работ по стандартизации испытаний методом истирания. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 48650. А. Новиков

72278. Производство шлифовальных кругов со спекшейся связкой. Хаучинс (The manufacture of vitrified grinding wheels. Houchins H. Russell), Ceramic Age, 1957, **69**, № 1, 12—15 (англ.)

Кратко описан технологич. процесс произ-ва шлифовальных кругов (ШК) из Al_2O_3 и SiC на з-де Carborundum Co (США). ШК изготовляют с зернистостью 2—0,02 *мм*, размером от мельчайших (для зубных бормашин) до 1500 *мм*, весом до 1,5 *т*. Для ШК из SiC применяется фарфоровидная связка (в вес.%): полевой шпат 70, комовая глина 10, каолин 9, кремень 10, мел 1; для Al_2O_3 — стеклосвязка (85% фритты + 15% комовой глины); хим. состав фритты (в %): SiO_2 69, Al_2O_3 4, CaO 3, Na_2O 7, B_2O_3 13, Li_2O 4. Кол-во связки варьируется от 4 до 50% в зависимости от требуемой твердости ШК. Во избежание изменения зернового состава смешение сухих мелкозернистых шихт осуществляют при помощи резиновых шаров; для смешения увлажненных (1,5—6%) шихт с органич. связкой используют смесители типа тестомесильных машин. Для получения ШК требуемого об. веса, в прессформу засыпают точно отвешенное кол-во шихты, а прессование ШК ведут (преимущественно) доводя пуансон до упора, благодаря чему ШК имеют точно заданную толщину (с учетом имеющего место упругого последействия) и об. вес. Прессование осуществляют в 2 приема: при низком (14 *кг/см²*), а затем при высоком давлении (350 *кг/см²*). Небольшие ШК вынимают из формы и направляют в сушила непрерывного действия с ИК-лампами, а большие сушат вместе с формой в периодич. сушилах с регулируемой влажностью. Обжиг малых ШК ведут при 1300—1350° в туннельных печах, а крупных — в периодич. печах колокольного типа (со съемным колпаком); продолжительность обжига в последнем случае достигает 12—14 суток; большие ШК обжигают в засыпке из песка по периферии. Одним из методов испытания твердости готовых ШК является определение собственных колебаний при помощи звукового прибора. В. Злочевский

72279. Карбид кремния, спеченный под давлением. Алльегро, Коффин, Тинклпо (Pressure-sintered silicon carbide. Alliegro R. A., Coffin L. B., Tinklepaugh J. R.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 11, 386—389 (англ.)

Изучено влияние добавки 3 мол. % Mg, Ta, Co, Ba, Me, W, Sr, Cu, Mn, Zr B, Ni, Li, Ca, Cr, Fe и Al к диспергированному β- и α-SiC (куб. и гексагональной структуры) на изменение плотности масс из SiC при горячем прессовании в печи с индукционным нагревом (давл. 700—1125 *кг/см²*, т-ра 1650—2450°). Установлено, что добавки Al и Fe способствуют повышению плотности прессуемых изделий до 96,5—99,6% от теоретич. уд. веса SiC 3,21; в меньшей мере способствуют повышению плотности добавки Li, Ca, Cr, Ni и B, остальные добавки вредны. $\sigma_{разр}$ плотного SiC (с добавкой 1% Al) составляет 3800 *кг/см²* при 20° и 4900 *кг/см²* при 1370°, уд. теплопроводность равна 29,0 *ккал/м. час град* при 500° и 21,6 при 800°. Уд. электрич. сопротивление SiC равно 21,0 *ом см* при 27°, 550 *ом см* при —196° и $4 \cdot 10^5$ при —271°. Плотный SiC подвергали окислению при 980—1370° и во всех случаях привес наблюдался только в течение первых 30 сек., в последующие несколько сот часов прирост веса не был обнаружен. Бруски из плотного SiC, нагретые до 1090° и после этого погруженные в воду, трещин не дали. При 2200° в факеле пропана наблюдалась лишь легкая газовая

XUM

эрозия. Приведены: конструкция пресса, печи и фото изделий, изготовленных горячим прессованием.
Н. Згонник

72280. **Свойства силикатных суспензий (шликеры и шламы). Пономарев И. Ф.,** Весцi АН БССР. Сер. фiз-тэхн. н.; Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн. н., 1956, № 4, 139—144

Рассматривается строение дисперсных систем, которые должны послужить основой при изучении сложных процессов, протекающих в шликерах и шламах. Указывается, что если зерна твердой фазы суспензии равномерно распределены в окружающей их дисперсионной среде, то вокруг каждого зерна образуется два слоя пленки: полимолекулярный толщиной до 100 А, состоящий из продуктов взаимодействия дисперсоида с дисперсионной средой (этот слой прочно соединен с поверхностью зерна) и сорбционный — толщиной до 2000 А, состоящий из набухших мицелл, среди которых расположены катионы, находящиеся в р-ре в дисперсионной среде. Если толщина пленок — полимолекулярной e_1 и сорбционной e_2, то объемы этих пленок рассчитываются соответственно по ф-лам: $V_1 = \Sigma S_1 e_1$ и $V_2 = \Sigma \cdot S_2 e_2$, где ΣS_1 — суммарная поверхность твердых зерен, ΣS_2 — суммарная поверхность зерен вместе с полимолекулярной оболочкой. На основании данных по объему пленок, можно дать более определенную характеристику сложных явлений, протекающих в шликерах и шламах, а также усовершенствовать их производственный контроль. Указывается на влияние целого ряда различных факторов на свойства дисперсных систем. Г. Масленникова

72281. **Автоматическое формование керамических изделий. Кронингер** (The mixed production automatic jigger. Croninger G. J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 4, 129—132 (англ.)

Исторический обзор развития установок по автоматич. формованию керамич. изделий широкого потребления в США. Описываются процессы формования с приложением диаграмм на установках. С. Туманов

72282. **Автоматизация четырехколонного гидравлического пресса. Мен Е. М., Шевердяев Н. П.,** Стекло и керамика, 1957, № 5, 18—21

Автоматизация гидравлич. прессов снизила кол-во обслуживающего персонала с 4 до 1 человека. Увеличен ход прессующего поршня с 62 до 84 *мм*, повышена жесткость верхней траверзы пресса и создан зазор между колоннами и кареткой. Полная синхронизация движения рабочих органов пресса обеспечивается спец. клапанным распределителем автоматич. действия, связанным с прессом посредством гидрокоммуникации. Описана кинематика пресса. Представлены: эскизы пресса с дополнительными устройствами в продольном и поперечном виде, циклограмма работы пресса и схема работы распределителя. Д. Шапиро

72283. **Процесс вакуумирования в керамическом производстве. Бютнер** (The evacuation process in the ceramic industry. Büttner Richard), Interceram, 1956, № 5, 36—38 (англ.)

Описано автоматич. вакуумирование шликера и формовочного гипса в аппаратуре, выпущенной несколько лет назад фирмой Gebrüder Netzsch (Selb/Bavaria) для произ-ва предметов санитарии. Вакуумированный шликер легко ожижается при применении меньшего кол-ва электролита, имеет высокую плотность, и изделия, отлитые из такого шликера, получаются с гладкой поверхностью и без пор. Вакуумирование гипса позволяет изготовлять формы, срок службы которых в среднем на 25% выше, чем срок службы форм из невакуумированного гипса. Так, напр., формы из невакуумированного гипса для литья фарфоровых пластин используются 80 раз, а из вакуумированного гипса 117 раз. В. Кушаковский

72284. **Совместный помол и сушка глины в шахтной мельнице. Рохваргер Е. Л.,** Стекло и керамика, 1957, № 2, 1—8

Приведен анализ работы установки для совместного помола и сушки глины на Одинцовском кирпичном заводе. Газовый обогрев стенок шахтной мельницы позволяет устранить налипание глины с высокой влажностью к стенкам шахты. Установлена зависимость между запесоченностью глины, числом пластичности и кол-вом частиц >3 *мм* и < 0,5 *мм* при сушке при т-ре газов, входящих в мельницу, 140—160° и скорости газов 14,5—15,5 *м/сек*. С увеличением скорости газов помол укрупняется, а с повышением т-ры газов, поступающих в шахтную мельницу, увеличивается скорость сушки. Увеличение контактной поверхности высушиваемого материала с теплоносителем уменьшает продолжительность сушки. При совмещенных сушке и помоле (при измельчении материала до величины частиц ~10 μ) продолжительность сушки составляет 1—2 сек. (в обычном сушильном барабане 20—30 мин.). При влажности порошка 8—10% оптим. т-ра теплоносителя составляет 140—160° при скорости 14,5—15,5 *м/сек* (для шахтной мельницы ШМА 1500/1181). Увеличение влажности высушиваемого порошка сопровождается увеличением числа крупных частиц; $t_{макс}$ газов, входящих в мельницу ШМА 1500/1181, 350°. На принятых оптимальных режимах мельницы расход тепла составил 1195 *ккал/кг* испаренной влаги. Расход электроэнергии на помол 1 *т* глины для оптимальной производительности мельницы ШМА 1500/1181 составляет 3,75 *квт-ч*, а на пневмотранспорт — 7,25 *квт-ч*.
Л. Плотников

72285. **Горячая подготовка керамических масс путем использования отходящего тепла или тепла от сжигания бурого угля. Рольке** (Heißaufbereitung keramischer Massen unter Verwendung von ungenutzten bzw. vorhandenen Wärmequellen oder Rohbraunkohle. Rolke Heinz), Silikattechnik, 1957, 8, № 2, 53, 66 (нем.)

Для подогрева пластичных керамич. масс во время формования предложена установка, состоящая из одного сухого и одного мокрого одновальных смесителей, расположенных последовательно. Оба смесителя замурованы в кладку, по каналам которой по принципу противотока с материалом проходят горячие газы от источника отходящего тепла (или от спец. топки). В мокрый смеситель подается горячая вода (75—80°). Непосредственно за мокрым смесителем установлен ленточный пресс. Благодаря предложенному устройству (приведены схематич. чертежи), удается вместо пара использовать для подогрева керамич. массы дешевый источник тепла. Благоприятное влияние подогрева керамич. масс при формовке (до 65—75°) общеизвестно. С. Глебов

72286. **Исправление к статье: Швите, Циглер «Вычисления нужного тепла при образовании керамического черепка».**— (Berichtigung zur Arbeit: Berechnung der Nutzwärme von keramischen Scherben. I. Schwiete H. E., Ziegler G.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, 33, № 12, 395 (нем.)
К РЖХим, 1957, 23925. А. Г.

72287. **Глубокий прогрев и сушка при помощи инфракрасных ламп. Скои** (Chauffage et séchage profonds par lampes à rayonnement infra-rouge. Scohy J.), Silicates industr., 1956, 21, № 8—9, 335—338 (франц.)

Т-ра накала W-нити ИК-ламп близка к 2177°. Соответствующая спектральная кривая имеет максимум при 1,3—1,4 μ что соответствует наилучшему соотношению между поглощением лучей водой и их проникновением. Применяемые в Европе лампы с внутренним рефлектором обычно в 250 или 375 *вт* или трубки в

1 *квт* служат ~ 4000 час. Кривые поглощения ИК-лучей водой имеют максимум при 1,5—2 μ, растущий с толщиной слоя воды. Излучение W, нагретого до 2227°, поглощается в два раза меньше излучения Fe, нагретого до 727°. Нагрев изделия короткими ИК-лучами происходит относительно равномерно во всей его массе, что уменьшает возможность растрескивания. ИК-сушилки отличаются простотой конструкции.

А. Говоров

72288. **Автоматическая установка для регулирования температуры в центральном канале сушилки. Ефимов А. Е.**, Стекло и керамика, 1957, № 5, 28

Описана работа установки, смонтированной в туннельной сушилке. Установка состоит из дистанционного манометрич. сигнализирующего термометра типа ТС-100 с капилляром длиной 15 *м*, системы электромагнитных реле и электродвигателя дутьевого вентилятора. При подъеме т-ры выше заданного уровня замыкается контакт, в результате чего срабатывает система реле, цепь магнитного пускателя размыкается и мотор дутьевого вентилятора подтопков останавливается. Изменение температурного режима сушилки осуществляется передвижкой термич. сигнализатора на требуемые отметки шкалы. С применением автоматики резко уменьшились перепады т-ры в центральном канале, значительно снизился брак кирпича, а также расход топлива. Приведена схема автоматич. установки.

Д. Шапиро

72289. **Работа помольно-сушильной установки (с замкнутым циклом) фирмы JUNG. Бартельмесс** (Arbeitsweise des JUNG-Fontänetrockners. Barthelmess U.), Keram, Z., 1956, 8, № 11, 556 (нем.)

Установка позволяет высушивать, измельчать, просеивать и смешивать глину с первоначальной влажностью >30%, бетонит с влажностью до 50%, каолин и т. п. Установка дает возможность получить готовые формовочные массы с оптимальной формовочной влажностью и необходимым гранулометрич. составом. Расход тепла составляет ~ 900 *ккал* на 1 *кг* испаряемой влаги, расход мощности 4—10 *квт* на 1 *т* готовой массы. Установка компактна и легко поддается полной автоматизации.

Л. Плотников

72290. **Конструктивные недостатки туннельной печи системы Укрпромпроекта. Браверман М. Е.**, Стекло и керамика, 1957, № 3, 28—30

В процессе эксплуатации печи выявлены следующие недостатки: входная камера не герметизирована; толкатель УПП-7 часто ломается (неудовлетворительная конструкция), дымоудаляющая система печей не обеспечивает нормального удаления дымовых газов. Проектом не предусмотрена ее чистка. Горение газа в каналах между садкой на вагонетках приводит к пережогу изделий, примыкающих к каналу, и к недожогу внутри садки. Перевод горения в выносные топки устранил этот дефект. Футеровка вагонеток быстро выходит из строя из-за отсутствия боковых металлич. планок. Часто отрываются металлич. песочницы (слабое крепление их к стенам). Значительное теплоизлучение стен (выкладка их только кирпичом) приводит к большим потерям тепла. Даются рекомендации по устранению описанных недостатков.

Д. Шапиро

72291 Д. **Исследование совмещенной сушки и помола глины в шахтной мельнице. Рохваргер Е. Л.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Менделеева, М., 1957

72292 П. **Способ производства пористой массы или пористых керамических изделий. Глюк** (Procédé pour la fabrication de masses ou de corps poreux en céramique. Glück Paul). Франц. пат. 1108527, 13.01.56

К исходным материалам таким, как глина, каолин и т. п., добавляется в качестве выгорающей добавки (ВД) смесь (во влажном или сухом состоянии), которая содержит тонкодисперсный древесный уголь (ДУ), и такие тонкоизмельченные материалы, как древесные опилки, торф, тонкие волокна и т. п. ДУ, выгорая в процессе обжига, образует поры в виде каналов, через которые происходит удаление продуктов сгорания из внутренних зон отформованного изделия и через которые поступает воздух, необходимый для полного сгорания ВД. Содержание ДУ в ВД 20—80%.

В. Злочевский

72293 П. **Устройство для нарезки канавок на концах керамических труб** (Vorrichtung zum Anbringen von Rillen an den Enden keramischer Rohre) [Soest-Ferrum Apparatebau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ, 940873, 29.03.56

Нарезка происходит под действием центробежной силы вращающихся в противоположных направлениях вокруг оси обрабатываемой трубы роликов (одного с требуемым профилем и второго гладкого). Ограничение движения роликов на желаемую глубину профиля обеспечивается предусмотренным между ними выступом. Для одновременной нарезки канавок на двух концах трубы используется устройство с двумя парами роликов.

П. Беренштейн

72294 П. **Печь для обжига керамических изделий и методы сушки и обжига керамических сырых материалов. Янашевский** (Keramischer Brennofen und Verfahren zum Trocknen und Brennen keramischer Rohkörper. Janaszewski Julius). Пат. ФРГ, 938114, 19.01.56

В результате обжига садка изделий уплотняется и увеличивается свободное пространство между сводом и садкой, что ведет к изменению процесса обжига в садке, частичному недожогу и пережогу изделий, а также перерасходу топлива. Патентуется устройство плоского перекрытия из плит, которые могут перемещаться по высоте печи, а также сниматься. При уплотнении садки плиты опускаются. По всей ширине обжигательного канала расположены фасонные огнеупорные брусья, снабженные шуровочными аппаратами для подачи угля; в конце процесса обжига, вследствие осадки плит, аппараты автоматически отключаются.

В. Кречмар

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

72295. **Образование гидрограната в системе окись кальция — окись алюминия — кремнезем — вода. Карлсон** (Hydrogarnet formation in the system lime — alumina — silica — water. Carlson Elmer T.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 56, № 6, 327—335 (англ.)

Исследовано образование твердых р-ров в ряду $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (гроссуляр) — $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, называемых гидрогранатами. Исходными материалами служили CaO, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и гель SiO_2 в виде хим. соединений или же в виде стекол состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (0{,}4—3)\ SiO_2$. Стекла готовились плавлением при т-рах до 1450°, более тугоплавкие или закристаллизовавшиеся расплавлялись на кислородной горелке и закалялись в воде. Стекла измельчались и просеивались через сито № 200. Исходные материалы смешивались с водой в платиновом тигле и помещались в стальную бомбу, которая затем выдерживалась в вертикальной печи при постоянной т-ре (±3°) в течение нескольких дней. Применялся также гидротермальный аппарат конструкции Титтла, в котором давление регулировалось и достигало в опытах 1020 *атм.* Твердые продукты р-ции исследовались под поляризационным микроско-

XUM

пом и рентгенографически. Равновесие считалось достигнутым, когда образовывалась гидрогранатовая фаза одного состава, не изменявшаяся при более длительном нагревании. Легче всего равновесные продукты образовывались из стеклообразных образцов. Содержание кремнезема в гидрогранате возрастало с повышением т-ры, приближаясь к составу гроссуляра. Стекла с меньшим содержанием кремнезема были более реакционноспособны. При т-ре 100°, когда стекла реагируют уже слишком медленно, гидрогранат готовился кипячением смеси известковой воды, гидрата окиси алюминия и силиката натрия. Изменение давления слабо влияет на состав твердого р-ра. Далее исследовались гидротермальные р-ции смесей: $3CaO \cdot Al_2O_3$ с $3CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ с SiO_2 или гидратированным силикатом кальция, $Ca(OH)_2$ с безводн. каолином, гидратов окислов. В этих случаях равновесие не достигалось даже через несколько недель, на что указывало наличие двух, а иногда трех, гидрогранатовых фаз различного состава. Состав $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ разлагается в гидротермальных условиях, давая $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ и $Ca(OH)_2$. С увеличением содержания кремнезема в гидрогранате разложение по этому типу происходит при все более высоких т-рах. При гидротермальной обработке глиноземистого и портланд-цементов также образуются гидрогранаты с переменным содержанием кремнезема. Ю. Шмидт

72296. О растворимости воды в расплаве силиката натрия. Томлинсон (A note on the solubility of water in a molten sodium silicate. Tomlinson J. W.), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 192, T25—T31 (англ.)

Проведены опыты по изучению растворимости воды в расплаве силиката Na. В качестве эксперим. был выбран состав (в мол. %): Na_2O 31 и SiO_2 69. Силикат Na был получен плавлением углекислого Na с кусками кварца, предварительно измельченными до прохождения через сито 60 меш, отмытого к-той и обожженного. После спекания при 500° нагревание до 1000° производилось в вакууме для удаления следов углекислого газа. Из полученного расплава затем вытягивались стержни диам. 0,5 *мм*. Около 1 *г* указанных стержней было затем помещено в Pt-лодочку и мгновенно расплавлено в вакууме для удаления газов. Насыщение водяными парами при давл. 1 *атм* проводилось в вертикальной муллитовой трубке, нагреваемой в Pt-печи, в которой поддерживалась с помощью потенциометра т-ра с точностью ±1°. Расплав силиката Na подвешивался в Pt-лодочке на Pt-проволоке и насыщался парами воды при определенном давлении и т-ре в течение времени от 2 до 10 час. Кол-во поглощенных паров воды затем определялось при нагревании охлажд. расплава в вакууме ($\sim 10^{-4}$ *мм* рт. ст.) при 1200° в течение 3—10 час. Растворимость воды при 1100° оказалась ~3 $см^3$ на 1 *г* и при 1 *атм*. В интервале т-р от 900—1000° растворимость уменьшается только на 10%. Н. Павлушкин

72297. Реакции в системе $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. II. Фазовые равновесия в области с высоким содержанием кремнезема. Прокопович, Хаммел (Reactions in the system $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$: II, phase equilibria in the high-silica region. Prokopowicz T. I., Hummel F. A.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 8, 266—278 (англ.)

Изучались фазовые равновесия в разрезах четверной системы с содержанием кремнезема 65 и 75 вес. %. Для уточнения положения четверных инвариантных точек изучены также некоторые составы, не лежащие в указанных плоскостях. Навески смесей (по 10 *г*), приготовленных из х. ч. материалов, сплавлялись в Pt-тигле на 20 *мл* в силитовой печи в течение 15—20 мин. и быстро охлаждались. Стекло измельчалось и переплавлялось до достижения полной гомогенности, которая контролировалась путем определения показателей преломления. Фазовые равновесия изучались методом закалки. Для изучения фазовых переходов в твердых фазах применялся дифференциальный термич. анализ. В разрезе с содержанием 75% SiO_2 обнаружены поля кристаллизации метасиликата и дисиликата Li, кристобалита, тридимита, протоэнстатита, β-сподумена и муллита; в разрезе с содержанием 65% SiO_2 — поля метасиликата лития, β-сподумена, форстерита, протоэнстатита, муллита, кордиерита и тридимита. В обоих разрезах наибольшее понижение т-р ликвидуса наблюдается при добавлении Li_2O к составам системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. Определены показатели преломления всех изученных стекол (в неотожженном состоянии), а также всех кристаллич. соединений. В плоскости с содержанием 75% SiO_2 при кристаллизации β-сподумена наблюдается образование его твердых р-ров с кремнеземом; в плоскости с 65% SiO_2 образуется очень мало твердого р-ра. Твердых р-ров окиси Mg в β-сподумене не обнаружено. В некоторых стеклах кристаллизация кварца наблюдается при т-рах 900—1005°, т. е. выше т-ры его перехода в тридимит. Главный максимум на рентгенограмме такого кварца заметно смещен, что указывает на образование твердых р-ров. Кристаллизующийся из этих же стекол при 1100° тридимит при т-ре 935° переходит в кварц. Изучен полиморфизм $MgSiO_3$. Исследованы составы по линии $Li_2O \cdot MgO \cdot SiO_2 - Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Область твердых р-ров с обоих концов этой линии очень мала (<5%). Наблюдается выделение соединения $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Проверено положение границы между полями сподумена и муллита в системе $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. Полученные результаты имеют большое значение для керамич. и стекольной технологии. Библ. 26 назв. Сообщен. I см. РЖХим, 1955, 6011. Ю. Шмидт

72298. Оценка ускоренных заводских методов анализа стекольной шихты. Каса (Üvegkeverékek üzemi, gyorsvizsgálati módszereinek értékelése. Kasza Ottóné), Építőanyag, 1956, 8, № 10, 397—403 (венг.)

Описываются различные методы исследования гомогенности стекольных шихт. Предлагается, с некоторыми поправками, новый метод, основанный на водн. и кислотной экстракции с применением двойных фильтров. Для каждого метода приведены практич. примеры. Библ. 10 назв. Д. Пюшпеки

72299. Экономия заводской шихты и понижение температуры варки стекла при производстве черного или с нацветом архитектурно-строительного и облицовочного, хозяйственно-бытового стекла, непрозрачных стеклянных труб, пеностекла и других путем ввода в состав шихты до 50% торфяного газогенераторного шлака. Буцневич Г. Е., Боровикова А. Н., Богуш Н. А., Жуковский В. В., Жаров В. Л., Захаренко Н. И., Ковш Г. И., Каган Л. М., Каменко Е. Д., Ленько Г. И., Ларин В. Л., Лемеш Г. И., Макаревич Г. М., Островская Н. Я., Покуляк К. В., Рыбак И. А., Реут В. В., Слоневская Р. Ф., Сидоренко Р. П., Семенов С. Г., Тишкевич С. И. Хурсанова И. И., Якомович Д. Т., Сб. студ. научн. работ. Белорусск. политехнич. ин-та, 1957, вып. 3, 154—156

Изготовлены и исследованы 51 состав стекла с содержанием торфяного генераторного шлака в шихте от 1 до 50%. За исходное стекло взят обычный промышленный состав. В исследованных стеклах содержание отдельных окислов находилось в пределах (в %): SiO_2 71,32—50,93, Al_2O_3 1,99—13,52, FeO 0,12—5,65, CaO + MgO 11,48—20,20, $Na_2O + K_2O$ 14,82—9,57. Стекла варились в полузаводской пламенной печи в 1-*кг* шамотных тиглях при 1400°. Установлено, что введение

шлака в шахту позволяет получить стекла, пригодные для практич. целей. Н. Павлушкин

72300. Исследование обезжелезивания кварцевого песка путем обработки серной кислотой и сернокислой закисью железа. Гуцов (Изследвания върху обезжелезяването на кварцов пясък через обработване със сярна киселина и феросулфат. Гуцов Ст.), Годишник хим.-технол. ин-т, 1955, (1956), **2**, № 1, 171—191 (болг.; рез. русск., нем.)

Рассматривается механизм процессов, происходящих при обезжелезивании кварца серной к-той и сернокислой закисью Fe (согласно франц. пат. 705281). Исследовано 4 вида песка (П) и установлено влияние состава реагента (Р), продолжительности действия, соотношения между кол-вами П и Р предварительной обработки исходных материалов. Установлены оптимальные условия: Р — 15 *г* H_2SO_4 + 5 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 100 $см^3$ р-ра, т-ра 85—95°, продолжительность действия 15 мин.; требуется 100—150 $см^3$ Р на 100 *г* **П**. Рассматривается вопрос регенерации Р для непрерывного кругового процесса. В результате опытов разработан проект заводской установки для обезжелезивания П. И. Михайлова

72301. Исследование свойств стекол, сваренных на основе торфяных шлаков Гомельского стеклозавода. Бобкова Н. М., Сб. студ. научн. работ. Белорусск. политехн. ин-та, 1957, вып. 3, 162—165

Установлено, что стекла неустойчивы по отношению к к-там (HCl, H_2SO_4). При обработке соляной к-той они обесцвечиваются и приобретают адсорбционные свойства, причем изменяются и некоторые другие свойства (уд. вес, показатель преломления и др.). В результате обработки к-той из стекла удаляются почти все окислы металлов и оно обогащается кремнеземом. Н. Павлушкин

72302. Вязкость стекол в области трансформации. Прод'омм (Viscosité des verres dans le domaine de transformation. Prod'homme Micheline), Verres et réfract., 1956, **10**, № 4, 208—214 (франц.)

Изучен ход изменения вязкой (неупругой) деформации различных стекловидных в-в в зависимости от времени в аномальном интервале т-р и определены вязкости этих в-в в указанной температурной области. Для исследований применен дифференциальный дилатометр Шевенара. Опыты проводились при постоянной т-ре и непрерывной сжимающей нагрузке, действующей на образец стекла. Вязкость рассчитывалась по ф-ле $\eta = mgl/3S(dl/dt)$, где m — приложенная нагрузка в *г*; l — длина образца в *см*; S — площадь поперечного сечения образца в $см^2$; dl/dt — изменение длины образца в *см/сек*. Были испытаны стекловидные Se_3As_2 (в интервале 30—100°), S_3As_2 (в интервале 64—165°), глицерин (в интервале 115—70°) и обычное натрий-кальций-силикатное стекло при 510—600°. Т-ра трансформации, определенная по резкому изменению таких свойств, как термич. расширение, показатель преломления и уд. теплоемкость, для всех изученных стекол соответствует одинаковому значению вязкости 10^{13} *пуаз*. Автор заключает, что коэф. вязкости представляет собой константу, характерную для стекловидного состояния и позволяющую определить границы области трансформации (аномального интервала). В. Полляк

72303. Стабилизация вязкости стекла в области температуры трансформации. Ватанабэ, Кояма (轉移領域におけるガラスの粘性の安定化, 渡邊宗男, 小山隆三), 窯業協會誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1956, 64, № 729, 223—229 (японск.; рез. англ.)

Изменение вязкости стекла во времени при постоянной т-ре анализируется на основе использования концепции сеткообразующей (или фиктивной) т-ры. Обсуждается также проблема отжига в связи с вязкостью стекла. Дан математич. анализ рассматриваемых вопросов. Н. Павлушкин

72304. Методы измерения поверхностного натяжения расплавленных силикатов. Земба (Metody pomiaru napięcia powierzchniowego stopionych krzemianów. Ziemba Bolesław), Szkło i ceram., 1957, **8**, № 4, 94—99 (польск.)

Изложены следующие методы (М) измерения поверхностного натяжения (ПН) расплавленных силикатов: определения веса капли; отрыва от расплава пустотелого цилиндра из Pt; определения формы капли расплава на графитовой подставке; расчета максим. давления пузырька газа, выделяющегося из расплава; М вытягивающейся нити; М определения $\sigma_{разр}$ проб стекла в разных средах. Приведены ф-лы расчета ПН (в *дн/см*), для всех М, разработанных Аппеном, Ботвинкиным, Охотиным, Кантором и др. Для каждого отдельного случая следует выбирать наиболее подходящий М определения ПН. Так, М определения веса капли пригоден для особо маловязких силикатных расплавов, М отрыва цилиндра — для обычных стекол, М давления пузырька газа — для расплавов с вязкостью < 100 *пуаз*, М капли на графитовой подставке и М нити — для особо вязких расплавов. Среднее парц. ПН для расплавленной SiO_2 при 1300° составляет ~ 290 *дн / см*. Поверхностноактивные в-ва (As_2O_3, V_2O_5, NO_3, MoO_3 Cr_2O, CrO_3,SO_3), введенные в силикатные расплавы даже в малых кол-вах, сильно снижают их ПН. ПН силикатного расплава известного хим. состава можно вычислить достаточно точно на основании правила аддитивности этого свойства по ф-ле: $ПН_{распл} = \Sigma\sigma_i \cdot x_i$ или $= \Sigma\delta_i p_i$, где σ_i — парц. ПН данного компонента расплава, x_i — мол.% компонента, p_i — вес.% компонента, δ_i — коэф. изменения ПН на 1% содержания компонента. Для 23 важнейших компонентов силикатных расплавов приведены значения σ_i (для т-ры 1300°), по данным Барзаковского и Дуброво (для глазурей), и δ_i (для 900°), по данным З. Легуна (для оптич. стекол). Поверхностноактивные в-ва, а также K_2O, PbO, B_2O_3, Sb_2O_3, P_2O_5 значительно снижает ПН против данных, вычисленных по приведенным ф-лам. С. Глебов

72305. Применение газа в стекольной промышленности. Томс (The use of gas in the glass industry. Tomes J. A.), Glass, 1957, **34**, № 2, 61—68 (англ.)

Описано использование газа в одно- и многогоршковых печах для варки хрусталя, для отжига сортовой посуды и для моллирования оптич. деталей, а также для обогрева фидеров. Расход газа в 10-горшковой печи составлял ~ 170 $м^3/час$ при т-ре сводовой части печи 1380°. Указывается на преимущества и недостатки одногоршковых печей и на возможность их усовершенствования. Расход городского газа в одногоршковой печи в период выработки составлял 27 $м^3/час$, а во время варки 32—34 $м^3/час$. Одногоршковая печь с боковым рекуператором оказалась наиболее эффективной для варки хрусталя. Расход газа в ней составлял 24 $м^3/час$ при выработке и 28,3 $м^3/час$ — во время варки. Длительность службы горшка составляла в среднем 32 плавки. Установка рекуператора у передней части печи снизила расход газа, необходимого для нагрева кладки одногоршковой печи до 1260—1270°, от 11,3 до 9,9 $м^3/час$, т. е. дала экономию на 12%. При этом т-ра подогрева вторичного воздуха была равна 220°. Сообщается о применении газа для обогрева отжигательных печей с помощью U-образных труб из жароупорной стали, устанавливаемых в горизонтальной плоскости перпендикулярно направлению движения ленты конвейера. Печи с таким обогревом имеют повышенный тепловой к. п. д. А. Бережной

72306. Огнеупоры, применяемые для плавки стекла. Мур (Refractories for use in glass melting. Moore

H.), Refractories J., 1957, 33, № 2, 50—60. Discuss., 61—64 (англ.)

Главные требования, предъявляемые к огнеупорам, (О), применяемым в стеклоделии, состоят в том, чтобы они противостояли разъедающему действию шихты и расплавленного стекла, а также не содержали окислов, окрашивающих стекломассу. В произ-ве О можно выбирать три независимых элемента: состав, текстуру и спекание. О основного типа мало подходят для стекол обычного состава, так как эти стекла содержат большое кол-во кремнезема, с которым О легко взаимодействуют, образуя стекло; кварцевые О более подходят для варки стекла, а корундовые О являются наиболее стойкими. Алюмосиликатные О, состоящие в основном из муллита, отличаются хорошей стойкостью при варке стекла. Текстура О определяется, при обычном способе получения, соотношением между размером и кол-вом зерен шамота и связующего материала. Изменение т-ры спекания может вызывать изменение фазового состава, напр. увеличение кол-ва стекла или состава кристаллов. Рассматриваются преимущественно особенности шамотных О, пригодных для современного стеклоделия. Для улучшения этих О автор рекомендует ряд мероприятий: применение исходных материалов, дающих высокое содержание муллита после спекания; для этого рекомендуется к огнеупорной глине добавлять глинозем, зернистость применяемого шамота не должна превышать 2,5 *мм* (предпочтительнее более низкий верхний предел зернистости); отношение глинозема к кремнезему в шихте должно обеспечивать достаточное кол-во стеклофазы в результате взаимодействия с основными окислами; вводимые в шихту минерализаторы должны дополнять содержащиеся в исходных материалах примеси и их кол-во не должно превышать 4%; общее кол-во щел. окислов не должно быть выше 1%, причем лучше добавлять окись магния, чем окись Ca. Необходима высокая т-ра обжига и его достаточная продолжительность, чтобы обеспечить насыщение стеклофазы глиноземом и достаточную тепловую обработку спекаемых изделий. Н. Павлушкин

72307. **Свинцовый хрусталь с облагораживающей отделкой и без нес. Фукс** (Bleikristall mit und ohne Veredlung. Fuchs Heinrich), Sprechsall Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 8, 179—180 (нем.)

Шлифовка и полировка свинцового хрусталя сильно повышают его прозрачность и блеск. Что касается нанесения граненого узора, то последний должен гармонировать с формой изделия. Перегруженность в отделке может привести к потере декоративной ценности хрусталя. С. Туманов

72308. **Производство и применение минеральной шерсти. Вильямс** (The manufacture and uses of mineral wool. Williams A. E.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 12, 422—425 (англ.)

На произ-во 1 *т* минер. шерсти (МШ) расходуется ~350 *кг* угля или другого эквивалентного топлива. Дано краткое описание дутьевого способа произ-ва МШ из шлаков. Описан стандартный метод определения содержания волокна и корольков в МШ. В Англии распространены следующие виды МШ: Rocksil, изготовляемой из смеси доломита и глины; Stillite — из смеси горных пород и шлака, а также МШ из отходов сланцевых карьеров. В США произ-во МШ составляет >454 000 *т* в год. Там производились опыты по получению МШ из смеси гранита, мергеля и известняка; удовлетворительная МШ получена из 40% гранита с 60% известняка. Проведена опытная плавка из смеси 40% гранита с 60% мергеля при т-ре ~1440°; производительность составляла 0,51 *кг/мин* при давлении пара 3,5 *кг/см²*; при этом получена МШ, содержавшая 61,7% волокна диам. 7 μ и 38,3% корольков. В другом опыте мергель был заменен известняком; плавка производилась при т-ре 1455°; производительность составляла 0,86 *кг/мин* при давлении пара 3,5 *кг/см²*; МШ содержала 62,4% волокна диам. 7 μ и 37,6% корольков. Rocksil имеет диаметр волокна ~10 μ при длине ~51 *мм*; этот материал содержит ~96% воздуха по объему и обладает почти в 10 раз меньшей теплопроводностью, чем обычные эффективные теплоизоляционные материалы; эта МШ легко выдерживает т-ры до 760° и с успехом применяется для изоляции трубопроводов для перегретого пара с т-рой 482—677°; теплопроводность ее составляет 0,30—0,032 *ккал/мчас град*. Кроме того, Rocksil применяется в виде звукоизоляционных матов с об. 16 *кг/м³*, обшитых огнестойкой тканью. Теплопроводность МШ в области т-р от —10 до +538° изменяется в пределах 0,031—0,057 *ккал/мчас-град*; максим. т-ра применения ~815° а в отдельных случаях и выше; теплоемкость при об. в. 17,6 *кг/м³* равна 2,88 *ккал/м³ град*. Приведены данные об отдельных видах изделий из МШ и их звукоизоляционных свойствах. Указаны области применения МШ в судостроении и для фильтрации неводн. жидкостей, паров и сжатых газов. С. Иофе

72309. **Силикаты для литейного производства. Леонов К. Ф.** Стандартизация, 1957, № 1, 51—52

Рассматривается эффективность использования растворимого стекла в литейном деле для произ-ва точных отливок на быстротвердеющих смесях. Приведены стандарты на силикат-глыбу и на жидкое стекло. ГОСТы вводятся в действие с 1 апреля 1957 г. И. Михайлова

72310. **Развитие прозрачных бессвинцовых борных глазурей на SK 05a—03a. Цильке** (Entwicklung transparenter, bleifreier Borglasuren für SK 05a bis 03a. Zielke Gottfried), Sprechsaal Keramic-Glas-Email, 1955, 88, № 24, 536—538 (нем.)

В результате многочисленных проб разработан следующий оптимальный состав известково-борной глазури (в вес. %): бората Ca 31, 54, окиси Zn 5,56, калиевого полевого шпата 47,50, доломита 3,60, каолина 11,80. Эта глазурь обладает хорошим глянцем, белым цветом, высокой твердостью (~8), хорошо развивает подглазурные краски и не страдает в условиях восстановительного обжига. Применение этой глазури вместо аналогичной свинцовой дает экономию в 62,94%. Т-ра плавления SK 03a 1040°. Начало см. РЖХим, 1956, 72399. С. Туманов

72311. **Криолит и его применение в качестве сырья для эмалей. Часть I. Меркер** (Kryolith und seine Verwendung als Emailrohstoff. I. Teil. Märker Rudolf), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 4, 117—121 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены данные о хим. составе и свойствах природного и синтетич. криолита Na_3AlF_6 (I). I применяется для введения в эмали (Э) соединений F, которые являются сильными плавнями и оказывают глушащее действие. В зависимости от состава Э кол-ва I варьируют в широких пределах, максим. содержание I составляет 21%. В больших кол-вах I повышает коэф. термич. расширения, снижает упругость Э. При повышенном содержании наблюдается кристаллизация Э. CaF_2 и I более сильные плавни, чем окислы щел. металлов. При замене последних на I понижается поверхностное натяжение Э, повышается хим. устойчивость. Приводится ряд составов Э для стали и чугуна: грунтовых, покровных, титановых, устойчивых к к-там и щелочам, содержащих различные кол-ва I. I вводят и в легкоплавкие Э для Al. Состав Э для Al (в вес. ч.): I 13,8, Li_2CO_3 3,0, Na_2CO_3 10,3, K_2CO_3 5,0, ZnO 6,0, буры 34,0, SiO_2 21,9, Sb_2O_5 5,0, CaF_2 1,0, LiF 8,4. Библ. 35 назв. М. Серебрякова

72312. **Влияние окиси лития на рекристаллизацию двуокиси титана. Хаустон** (Influence of lithia upon

the recrystallization of titania. Houston M. Dean), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 4, 139—141 (англ.)

Li_2O понижает т-ру обжига эмали (Э), повышает термостойкость, улучшает сцепление Э с металлом. Исследовалось действие Li_2O на выделение TiO_2 во время обжига. Состав исходной Э (в вес. %): CaO 1,0, ZnO 1,0, MgO 2,0, Al_2O_3 1,0, B_2O_3 13,13, SiO_2 53,92, TiO_2 15,33, NaF 3,60, Na_2O 6,00, K_2O 3,00. K_2O замещается на Li_2O (от 0 до 3,0 вес. %, через 0,6%). Полученные Э измельчали, помещали на Pt-подложку и выдерживали в течение 5 мин. при 650, 677 и 704°. Затем Э отделяли от Pt-подложки, измельчали и подвергали рентгеновскому исследованию. Определялось относительное содержание анатаза и Ru в кристаллич. фазе. Общее кол-во выделяющейся TiO_2 несколько возрастает при увеличении содержания LiO_2 и повышении т-ры. Относительное кол-во Ru также растет с увеличением содержания Li_2O и, начиная от 2,49 мол. % Li_2O, возрастает прямо пропорционально логарифму мол. конц-ии Li_2O. При повышении т-ры обжига относительное кол-во Ru также увеличивается. При содержании 2,49 мол.% Li_2O обнаружено выделение кристобалита. Во избежание увеличения относительного кол-ва Ru, рекомендуется не вводить в Ti-эмали > 1,25 мол.% Li_2O и вести обжиг в узком интервале т-р. М. Серебрякова

72313. Пригодность процессов сварки сплавлением для стекловидного эмалирования. Трихерн (The suitability of fusion-welding processes for vitreous-enamelling. Trehearne B.), Metal Finish. J., 1957, 3, № 26, 79—82 (англ.)

Рассмотрены некоторые факторы, влияющие на качество отделки деталей из листового металла, сваренных сплавлением, путем нанесения на них высококачественного эмалевого покрытия. Обсуждены причины возникновения дефектов эмалирования в зоне сварного шва и соседних с ним участков и указаны меры по их устранению. А. Бережной

72314. Оборудование для травления черновых изделий плавиковой кислотой. Людвиг (Die technische Einrichtung einer Flußsäureätzerei. Ludwig Paul F.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, 6, № 2, 42—45 (нем.; рез. англ., франц.)

72315. 20 лет теории Дитцеля по закреплению грунтовой эмали на листовом железе. Петцольд (20 Jahre Dietzelsche Theorie der Haftung von Blechgrundemails. Petzold Armin), Silikattechnik, 1955, 6, № 9, 398—402 (нем.)

Обзор. Библ. 29 назв. В. Клыкова

72316. Титановые эмали по чугуну. Эйдук Ю. Я., Максимова О. С., Паукш П. Г., Уч. зап. Латв. ун-та, 1956, 9, 169—176

Разработаны белые титановые эмали (Э) для чугуна с т-рой обжига <800°, не содержащие B_2O_3. Наибольшей хим. устойчивостью при белизне 80% обладает Э состава (в %): SiO_2 61,34, Na_2O 18,89, K_2O 1,15, MgO 0,52, CaO 3,80, Al_2O_3 5,19, TiO_2 4,29, CaF_2 4,82. При помоле к этой Э добавляют еще 12—15% TiO_2 и 1,5% бентонита. Получены также легкоплавкие цветные Э на титановой основе с добавлением 2—5% пигментов. М. Серебрякова

72317. Некоторые замечания о практике эмалирования в Австралии. Вильямс (Some aspects of vitreous enamelling practice in Australia. Williams A. R.), Metal Finish. J., 1956, 2, № 24, 475—478, 482 (англ.)

Кратко описана технология эмалирования. Перед нанесением эмали изделия подвергают обезжириванию в щел. р-рах, травлению в р-ре H_2SO_4, никелевому погружению и нейтр-ции в р-ре соды и буры или NaCN. Грунтовую эмаль наносят окунанием или обливом. Толщина грунтового слоя 0,1—0,125 *мм*. Покровные эмали на большинство изделий наносят пульверизацией. Применяют большей частью титановые эмали, белые и окрашенные. Толщина покровного слоя 0,075—0,1 *мм*. Основные трудности: нефть, применяемая в качестве топлива, содержит много S. Повышенное содержание SO_3 в печной атмосфере и сульфатов, распыленных в помещении, приводило к браку. Усилением вентиляции брак удалось ликвидировать. Другой источник брака — жесткая вода. Для смягчения воды применяют адсорбенты типа цеолитов. Эмалировочная пром-сть Австралии имеет большие перспективы. Особенное развитие получает сейчас применение эмалированного металла в строительстве. М. Серебрякова

72318. Автоматическое нанесение эмали на алюминиевые облицовочные плитки. Дженсен (Automatic setup sprays enamel — on — aluminum tile. Jensen Charles J.), Industr. Finish., 1957, 33, № 5, 24—26, 28 (англ.)

Во избежание коробления при обжиге алюминиевые плитки покрывают эмалью с обеих сторон. Толщина покрытия на лицевой стороне составляет 0,075 *мм*, на задней — 0,05 *мм*. Для покрытия задней стороны используются отходы эмали от покрытия лицевой стороны. Плитки укладываются задней стороной вверх на ленту конвейера. Вначале они попадают в камеру длиной 1,5 *м*, где покрывается задняя сторона их. Работает один пульверизатор, перемещающийся над плитками поперек камеры. Затем плитки автоматически переворачиваются на лицевую сторону и вводятся во вторую камеру. Длина этой камеры 2,4 *м*, в середине которой на общей раме смонтированы 4 пульверизатора. Они перемещаются поперек камеры, где производится покрытие лицевой стороны плиток. Автоматич. пульверизация требует тщательной регулировки давления воздуха и диаметра сопла. Подаваемый воздух очищается от следов масла и воды. Эмаль в бачках, соединенных с пульверизаторами, подвергается непрерывному механич. перемешиванию. Процесс эмалирования от укладки деталей на конвейер до упаковки длится 15 мин. М. Серебрякова

72319. Применение сухих добавок при помоле эмалей для алюминия. Миллер (Dry mill addition agents. Miller Grant E.), Ceramic Age, 1956, 67, № 2, 31 (англ.)

При изготовлении эмалей для Al, состоящих из смеси фритты, TiO_2, красителя и воды, в мельницу обычно вводилась в жидком виде добавка, имеющая консистенцию жидкого стекла. Опыт показал, что введение вместо жидкой сухой порошкообразной добавки (в кол-ве 6%), состоящей из 50% Na_2SiO_3 и 50% B_2O_3, обеспечивает лучшие технологич. свойства шликера и высокое качество эмали. Для получения лучшего блеска содержание Na_2SiO_3 следует довести до 60%, а для улучшения схватывания — увеличивать до 60% кол-во B_2O_3. Уменьшение кол-ва сухой добавки до 4% снижает блеск и качество эмали, а увеличение > 6% не дает эффекта. Для получения заглушенной эмали, аналогичной таковой при мокрой добавке, необходимо увеличить кол-во TiO_2 в шликере. Применение сухой добавки улучшает стойкость эмали при испытании (2,5 часовое кипячение) в 6%-ном р-ре лимонной к-ты (потеря веса 0,054—0,070 *г/см²* против 0,085—0,108 *г/см²* при мокрой добавке); сухая добавка в 9 раз дешевле мокрой. В. Злочевский

72320. Размалывание эмали. Беннетт (Email-Mahlung. Bennett R. W. H.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1955, 88, № 19, 413—417 (нем.)

Обсуждаются: 1) требования, предъявляемые к обычным шаровым мельницам для помола эмали: производительность, размер шаров, заполнение мельницы, содержание воды; 2) возможность применения шаровых мельниц с футеровкой из резины. В. Клыкова

XUM

72321 П. Ванная печь. Арбейт, Ла-Бюрт (Glasugn av vannungnstyp. Arbeit P., La Burthe P.) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint — Gobain, Chauny & Cirey]. Шведск. пат. 152936, 3.01.56

Ванная печь с двумя камерами отличается тем, что стенка, разделяющая обе камеры по всей ширине ванны, состоит из двух частей, нижней части (НЧ) из угля или графита и верхней части (ВЧ) из огнеупора или графита, покрытого слоем огнеупорного материала (напр., Al_2O_3). Обе части стенки расположены в разных, но параллельных плоскостях. Под НЧ имеется щель, сообщающаяся с обеими камерами; ширину щели можно регулировать подъемом и опусканием НЧ путем передвижения двух графитных стержней, соединенных с концами НЧ и находящихся в графитовых трубах, заделанных в дно ванны. Положение ВЧ, уд. вес которой меньше уд. веса стекломассы, регулируется степенью погружения в нее ВЧ. Передвижением ВЧ и НЧ можно регулировать кол-во щелей и их размеры. Преимущество предложенной конструкции заключается в стеклоустойчивости графита и в возможности использовать его как нагревательное сопротивление. К. Герцфельд

72322 П. Усовершенствование составов стекол (Perfectionnements aux compositions de verres) [British Thomson-Houston Co. Ltd. Compagnie française Thomson-Houston]. Франц. пат. 1108197, 10.01.56

Предлагаются следующие составы стекол с относительно низким сопротивлением. 1. V_2O_5 с PbO и (или) BaO; это стекло обладает уд. сопротивлением 10^4 *ом/см* и малой светопропускаемостью. 2. Стекло содержит $\geqslant 50\%$ V_2O_5; остальная часть представляет собой один из известных стеклообразующих окислов и один или несколько модифицирующих окислов. 3. Стекло такого же состава, как предыдущее, но содержащее, кроме V_2O_5, также BaO и TeO_2, имеет уд. сопротивление 10^7 *ом/см* при обыкновенной т-ре. 4. Стекло, в котором V_2O_5 сочетается только с GeO_2 или TeO_2. С. Иофе

72323 П. Спайка металла со стеклом. Рангейб, Дейвис (Metal-to-glass seals. Rangabe A. R., Davis M.) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 739721, 2.11.55

Предлагается способ получения герметичного спая между стеклом и металлом или сплавом, имеющим коэф. расширения, близкий к коэф. расширения стекла, и способным соединяться с Cr. Металлич. покрытие толщиной 1—10 μ подвергается тепловой обработке в неокисляющей атмосфере. Наружная поверхность покрытия оксидируется до спайки со стеклом. Основой может быть W или Ni-Fe, Ni-Co-Fe, Ni-Fe-Cr или сплав Fe с Cr имеющий низкое или стабильное содержание C; слой Cr может быть нанесен электроосаждением. Тепловая обработка производится при 1000° в атмосфере сухого водорода в течение 0,5—5 мин. И. Михайлова

72324 П. Состав проволочного проводника для впайки в стекло (Composition of a conductor wire for sealing into glass) [Standard Telephones & Cables, Ltd.]. Англ. пат. 739030, 26.10.55

Воздухонепроницаемый спай стекло-металл должен осуществляться между свинцовым стеклом (СС) и проволокой, внутренняя часть которой состоит из сплава Ni-Fe, а внешняя оболочка — из Cu, при различных соотношениях Ni и Cu. СС имеет коэф. расширения 90×10^{-7} на 1° между 20° и 350°; т-ра отжига СС 430°. Состав СС (в %): SiO_2 57,4, Al_2O_3 1,3, Na_2O 3,9, K_2O 7,6, PbO 29,3. И. Михайлова

См. также: Раскопки стеклозавода XVII в 70786, 70787. Кинетика развития медленных трещин в стекле 71042. Автоматизац. стекольного произ-ва 73513

Вяжущие материалы, бетон и другие строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

72325. Изменения, происходящие в известняке при нагревании ниже температуры диссоциации. Хедин (Changes occuring in the limestone during heating before dissociation. Hedin Rune. Handl. Svenska forskningsinst. cement och betong, 1954, № 23, 34 pp.) (англ.)

Исследованию подвергали чистый кальцит и несколько скандинавских известняков. Коэф. термич. расширения кальцита при 20—300° в направлении кристаллографич. оси *c* составляет $21 \cdot 10^{-6}$ и перпендикулярно к ней $3,8 \cdot 10^{-6}$. Кристаллы размером $> 2,5$ *мм* при нагревании дают трещины. Плотные известняки труднее диссоциируют при нагревании, чем пористые. Заметных хим. изменений или перераспределения слоев кристаллич. решетки не установлено. И. Смирнова

72326. Гидросиликаты кальция с малым объемным весом. Тейлор, Мурхед (Lightweight calcium silicate hydrate: some mix and strength characteristics. Taylor W. H., Moorehead D. R.), Mag. Concrete Res., 1956, 8, № 24, 145—150 (англ.)

Приведены результаты изучения физ. свойств автоклавированных продуктов различного состава и прочности. Установлено, что для каждой тонкости помола кремнеземистого материала имеется определенная величина отношения CaO : SiO_2, при которой отношение предела прочности при сжатии к об. весу достигает максимума. Существует приблизительно линейная зависимость между: 1) об. весом готового материала и отношением вода : твердое в-во в смеси; 2) отношением прочности к об. весу и отношением вода : твердое в-во в смеси и 3) отношением CaO : SiO_2 и уд. поверхностью кремнеземистого материала. И. Смирнова

72327. Производство строительных материалов, изделий и конструкций методом автоклавной обработки. Волженский А. В. В сб.: Материалы исследований в помощь проектир. и стр-ву Каракумск. канала. Вып. 2, Ашхабад, АН ТуркмССР, 1956, 9—20

Излагаются теоретич. основы процесса автоклавной обработки; экономич. преимущества автоклавных материалов и перспективы их произ-ва; результаты опытов по использованию взамен песка обычных кирпичных глин и суглинков, а также барханных песков. Указывается на возможность использования в качестве вяжущего молотой негашеной извести и цементно-известкового вяжущего. Приводятся технико-экономич. показатели, свидетельствующие о высокой экономич. эффективности известково-песчаных и известково-цементно-песчаных армированных бетонов. Рекомендуется организация мелких производственных предприятий, в том числе передвижных высокомеханизированных установок. Г. Копелянский

72328. Механизм замедления и ускорения схватывания штукатурного гипса. Бауман (Mécanisme du retardement et de l'accélération de la prise du plâtre. Baouman A.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 497, 42—51 (франц.; рез. англ.)

Рассмотрены физ.-хим. основы процесса и показано, что в нем можно различать 3 фазы: растворение полугидрата кальция, гидратация полугидрата и кристаллизация двугидрата. Каждая фаза процесса подчиняется определенным закономерностям. Ускорители и замедлители схватывания, как, напр. K_2SO_4, борная к-та, лимоннокислый калий, $Na_2H_3PO_4$, Na_2CO_3 и др., следует классифицировать на 3 группы в зависимости

от того, как они действуют на отдельные фазы процесса схватывания. И. Смирнова

72329. **Новейшие исследования системы окись кальция — окись алюминия — сульфат кальция — вода и ее значение в строительстве. Эйтел** (Recent investigations of the system lime — alumina — calcium sulfate — water and its importance in building research problems. Eitel Wilhelm), J. Amer. Concrete Inst., 1957, **28**, № 7, 679—698 (англ.)

Обзор работ по фазовому равновесию в рассматриваемой системе. Предложен способ построения диаграмм равновесия для 4-х компонентной смеси, который особенно нагляден для р-ров с очень низкими конц-иями извести, сульфата Ca и гидрата окиси Al. Отмечается значение неустойчивой кристаллизации, особенно образования твердых р-ров четырехкальциевого гидроалюмината и $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$. Рассмотрено применение диаграммы равновесия для объяснения взаимодействия сульфатных р-ров с вяжущими, содержащими активную гидравлич. добавку. Обращено внимание на роль при таких р-циях активизированного глинозема в выветривающихся минералах пуццолановых и сопутствующих им горных пород. Библ. 22 назв. И. Смирнова

72330. **Определение ложного схватывания цемента с помощью вискозиметра. Хосотани** (B型粘度計を用いたセメントの偽凝結の測定。細谷繁好), 林料試験, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, **5**, № 38, 635—640 (японск.; рез. англ.)

Для оценки ложного схватывания портланд-цемента измеряли изменение вязкости цементного теста. Этот способ проще и точнее, чем обычно применяющийся. Кажущаяся вязкость теста меняется неодинаково, если она вызвана различными причинами. И. Смирнова

72331. **О стойкости цементов к различным агрессивным воздействиям и о надежности метода «Anstett» с точки зрения поведения сооружений, находящихся в контакте с агрессивной водой и почвами. Фуйу** (De la résistance des ciments aux différents modes d'attaque et du crédit qu'il convient d'accorder à l'essai «Anstett» au point de vue du comportement des ouvrages en prise avec des eaux et des sols agressifs. Fouilloux Pierre), Travaux, 1957, **41**, № 269, 121—125 (франц.; рез. англ., исп.)

Агрессивные воздействия на цементы, подвергающиеся коррозии под действием окружающей среды, сводятся в основном к двум видам: растворению чистой водой, кислой или хлорированной водой или же воздействию воды, содержащей сульфаты, что приводит к образованию продуктов взаимодействия, увеличивающихся в объеме. Чисто химич. испытание недостаточно для классификации цементов по их стойкости к коррозионным воздействиям. Способ «Anstett», который предлагается для определения стойкости цемента к воздействию сульфатных ионов, является неприемлемым, так как он основан на разрушении текстуры цементного камня и не соответствует условиям, в которых цементный камень находится в сооружении. И. Смирнова

72332. **Применение цементов различной тонкости помола в цементо-грунтовых смесях. Клэр, Фаррар** (The use of cements of different fineness in soil-cement mixtures. Clare K. F., Farrar D. M.), Mag. Concrete Res., 1956, **8**, № 24, 137—144 (англ.)

Исследовали влияние тонкости помола портланд-цемента на прочность цементогрунтовых смесей. При добавлении к глинистому грунту цемента с уд. поверхностью 5800 *см²/г* прочность образцов в 7-дневном возрасте оказалась на 25% больше, чем в случае добавления цемента с уд. поверхностью 2900 *см²/г*. В случае применения цемента данной тонкости помола увеличение до определенного предела добавки гипса к цементу приводит к повышению прочности образцов. Прирост прочности цементогрунта зависит также от природы грунта. Библ. 14 назв. И. Смирнова

72333. **Сравнительное исследование водоотделения портландского и шлакового цемента. Блондьо** (Du ressuage des ciments: le ciment de haut fourneau ressue-t-il plus que le ciment Portland? Blondiau Léon), Silicates industr., 1956, **21**, № 8-9, 339—348 (франц.)

Водоотделение (В) характеризуется скоростью, кол-вом отделившейся воды и продолжительностью. Продолжительность В зависит от природы цемента и факторов, влияющих на сроки схватывания. Скорость В зависит в первую очередь от диаметра капилляров. Различают периоды неизменной и затухающей скорости сегрегации. Рассмотрены теоретич. вопросы и работа Пауэрса в этой области. Исследовав В 6 шлаковых и 3 портланд-цементов, автор заключает, что степень, скорость и продолжительность В шлаковых цементов не больше, чем портланд-цементов. Для получения бетонной смеси заданной подвижности при данном расходе цемента и заполнителей расход воды на 1 *м³* бетона, а следовательно, и В в случае применения шлакового цемента меньше, чем при использовании портланд-цемента. И. Смирнова

72334. **Заключения по вопросу о металлургическом клинкере. Ферон** (Conclusions au sujet du clinker métallurgique. Feron R.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 497, 52—54 (франц.)

Металлургический клинкер получают во вращающейся печи из сырьевой смеси, в которую глинозем и кремнезем введены со шлаком доменной плавки. Шлаковые цементы, содержащие 20% металлургич. клинкера, обладают более высокой прочностью (на 30—40 *кг/см²*) в 3-дневном возрасте по сравнению с цементом, содержащим равное кол-во портланд-цементного клинкера. Применяя металлургич. клинкер, можно изготовлять высокопрочный цемент. И. Смирнова

72335. **Гидратация глиноземистых цементов и ее зависимость от фазового равновесия в системе окись кальция — окись алюминия — вода. Уэлс, Карлсон** (Hydration of aluminous cements and its relation to the phase equilibria in the system lime-alumina-water. Wells Lansing S., Carlson Elmer T.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **57**, № 6, 335—353 (англ.)

Исследовали воздействие воды при комнатной т-ре на 8 глиноземистых цементов различного минералогич. состава. Полученные результаты сравниваются с данными других исследований алюминатов Ca и рассматриваются в свете последних исследований системы $CaO — Al_2O_3 — H_2O$. Подобно менее основным алюминатам Ca глиноземистые цементы образуют р-ры метастабильного однокальциевого алюмината, из которых выпадают $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ и Al_2O_3 aq до тех пор, пока не будет достигнута конц-ия 0,19 *г/л* Al_2O_3 и 0,46 *г/л* CaO. Затем истинное равновесие устанавливается очень медленно. Стабильными твердыми фазами являются $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и макрокристаллич. гиббсит ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). Выпадающий в осадок Al_2O_3 aq представляет собой микрокристаллич. форму гиббсита. Высказано предположение, что эта фаза составляет основную массу «минерального клея» глиноземистого цемента. Процесс образования макрокристаллич. гиббсита ускоряется с повышением т-ры и, по-видимому, является основной причиной понижения прочности глиноземистых цементов при повышенной т-ре. Библ. 32 назв. И. Смирнова

72336. **О некоторых свойствах декоративных цементов из цветных клинкеров. Боженов П. И., Хо-**

XUM

лопова Л. Р. В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1957, 409—413

Приведены данные о цветовых характеристиках цементов, полученных из синтезированных цветных портландских и глиноземистых клинкеров. Эффективными красителями являются соединения Cr, Mn, Co, Ni, Fe, Cu. Носителем эффективной окраски в портланд-цементе является белит, а в глиноземистом цементе в большинстве случаев геленит. И. Смирнова

72337. Универсальное испытание цементов и бетонов замораживанием. Бертье (L'épreuve de gel comme test global des ciments et bétons. Berthier R. M.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 497, 37—41, Silicates industr, 1957, **22**, № 1, 11—16 (франц.: рез. англ.)

Испытание на морозостойкость в определенных условиях путем попеременного замораживания и оттаивания является универсальным методом. Наиболее распространенные и важные дефекты цементов и бетонов выявляются при этом испытании. И. Смирнова

72338. Камера твердения с постоянной температурой и влажностью среды. Хьюз (A constant temperature and humidity curing cabinet. Hughes B. P.), Mag. Concrete Res., 1956, **8**, № 24, 161—164 (англ.)

Описано устройство камеры для водн. и влажного твердения образцов, в которой т-ра выдерживается с точностью 0,5° и относительная влажность воздуха не падает ниже 90%. Подогрев проточной воды осуществляется электрич. нагревателем с автоматич. регулятором. Камера водн. твердения имеет объем 150 × × 90 × 80 *см*, а влажного твердения 90 × 70 × 60 *см*. Вместимость камеры влажного твердения — 32 кубика 10 × 10 × 10 *см*, а камеры водного твердения — 120 кубиков. И. Смирнова

72339. Рациональный подход к производству цемента. Анзельм (Rational approaches to cement manufacture. Anselm Wilhelm), Pit and Quarry, 1956, **49**, № 1, 70—74, 146 (англ.)

Рассматриваются вопросы интенсификации работы печей и помольных установок. Интенсификация работы печей зависит от скорости горения топлива, применения закалки клинкера и улучшения работы теплообменников. Большое значение имеет изучение режима подачи пылевидного угля в печь. Все большее распространение получает закалка клинкера. В настоящее время эксплуатируют ~250 установок, в которых достигается охлаждение клинкера до 20°. Закаленный клинкер легче измельчается. Влияние быстрого охлаждения на соотношение стекловидной и кристаллич. фаз в клинкере пока не выяснено. Описан принцип работы подогревателя Гумбольдта, в котором материал находится во взвешенном состоянии. Для помола клинкера рекомендуется использовать мельницы больших размеров. Футеровка мельниц должна иметь шероховатую поверхность. Большое значение приобретают мельницы, работающие по замкнутому циклу. Длина их должна быть ⩾2,7 *м* и величина $L/d \geqslant 2{,}25$. И. Смирнова

72340. Применение горючих масел во вращающихся печах. Вирелья-Блода (Empleo de los aceites combustibles en los hornos rotativos. Virella Bloda Alberto), Cemento-hormigón, 1956, **22**, № 264, 90—94; № 267, 219—227; № 268, 266—272; № 270, 354—365; № 272, 446—456; № 273, 494—504; 1957, **23**, № 274, 3—10, № 275, 53—58 (исп.)

Рассмотрены условия работы вращающихся цементных печей на горючих маслах различного состава. И. Крауз

72341. Процессы помола в производстве цемента. Паломар-Льовет, Лопес-Песинья (Las operaciones de molienda en la fabricación del cemento. Palomar Llovet Patricio, López Peciña Darío), Cemento-hormigon, 1955, **21**, № 250, 3—9, № 251, 42—48, № 260, 425—428, 430, 431, № 261, 466—473 (исп.)

Описана работа цементных мельниц. Рассмотрена зависимость производительности мельниц от основных параметров их работы. Описан прибор для определения уд. поверхности цемента, работающий по принципу сепарации. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 47868. И. Крауз

72342. Ассоциация портландцементной промышленности США и Канады. Тёулов (Portland Cement Association i USA og Canada. Thaulow Sven), Beton. idag, 1957, **22**, № 1, 5—22 (норв.; рез. англ.)

Сведения о структуре и деятельности в области произ-ва и научных исследований. Б. Л.

72343. Фирма Lone Star расширяет завод Bonner Springs. Херод (Lone Star enlarges Bonner Springs plant. Herod Buren C.), Pit and Quarry, 1956, **49**, № 1, 126—128, 130—131, 134 (англ.)

72344. Вода в бетоне. Нюкандер (Betongens vattenhalt. Nycander Per. Medd. Statens provningsanstalt, 1956, № 119, 16 s., ill.) (шведск.; рез. англ.)

Описаны способы определения воды, необходимой для получения бетонной смеси заданной пластичности. К. Герцфельд

72345. Ползучесть бетона. Дютрон (Le fluage des bétons. Dutron R.), Silicates industr., 1956, **21**, № 10, 379—390 (франц.)

Рассмотрены эксперим. данные об усадке и ползучести бетона (Б) в связи с факторами, влияющими на них. Приведены эмпирич. ф-лы, описывающие изменение во времени усадки р-ров и Б при данной относительной влажности окружающей среды, а также описывающие зависимость усадки в данный момент времени от влажности окружающей среды. Рассмотрено влияние на ползучесть Б величины предела прочности, т-ры и относительной влажности среды. Ползучесть приблизительно пропорциональна напряжению сжатия, возникающему в Б. Чем выше прочность Б, тем меньше ползучесть при прочих равных условиях. Чем меньше относительная влажность среды, тем больше ползучесть. Деформация ползучести не оказывает влияния на прочность Б. В результате деформации ползучести не происходит снижения упругих свойств Б. Приведенные соображения справедливы также при воздействии на Б растягивающих и изгибающих усилий. Склонность Б к ползучести зависит не только от его состава и механич. свойств, но и от его свойств псевдотвердого тела, в котором большую роль играет вода, а следовательно, и гигрометрич. условия, в которых находится Б. И. Смирнова

72346. Оценка прочности бетона с помощью молотка Шмидта. Кимура (シユミツトハンマーによるコンクリート強度の判定について. 木村惠雄), 村料試験, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, **5**, № 38, 641—648 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты многочисленных опытов по изучению влияния различных факторов на прочность бетона, определяемую методом Шмидта. Часть факторов относится к самой методике измерения, а остальные к качеству бетона. Приведена сводка данных о зависимости между прочностью бетона и его твердостью, опубликованных различными исследователями. И. Смирнова

72347. Новейшие тенденции в технологии бетона и работа в лаборатории Бенгальского инженерного колледжа. Банерджи (Recent trends in concrete technology and our work at the Bengal Engineering College Laboratory. Banerjee K. K.), Indian Constr. News, 1956, **5**, № 12, 71—73 (англ.)

Приведены соображения о необходимости соблюдения технологич. норм при изготовлении бетона. И. Смирнова

72348. **Оборудование для изготовления бетона. Вебер** (Le matériel de préparation du béton. Weber R.), Structura, 1956, 3, № 4, 171—183 (франц., англ., нем.)

Дана технич. характеристика передвижных бетономешалок свободного падения, выпускаемых различными фирмами, а также бетономешалок непрерывного действия. Описано оборудование для загрузки материала в бетономешалки. И. Смирнова

72349. **Гидрофобный препарат Silirain для строительных материалов. Пачини** (Il «Silirain» idrorepellente per l'edilizia. Pacini G.), Cemento, 1956, 53, № 11, 11—14 (итал.)

Препарат Silirain 50 представляет собой силиконовую смолу, растворенную в ксилоле, взаимодействует химически со строительными материалами и образует на их поверхности гидрофобную пленку. Водопоглощение бетона, обработанного указанным препаратом, уменьшается в 100 раз, а кирпича в 72 раза. После обработки строительный материал в течение 12 лет обладает гидрофобными свойствами. Нанесение покрытия производится с помощью кисти, распылением сжатым воздухом под давл. $^1/_3$—$^1/_2$ *ати* и т. п. Через 4 часа после нанесения Silirain 50 уже устойчив против действия воды, а через 10—15 суток полимеризация пленки заканчивается. На 4—10 *м*^{2} обрабатываемой площади расходуется 1 *кг* препарата. И. С.

72350. **Методы испытаний пластификаторов для бетонов и растворов. Гавритов, Попов** (Методи за изпитване на пластификатори за бетон и разтвори. Гавритов Атила, Попов Марин), Рационализация, 1956, 6, № 9, 40—43 (болг.)

Предлагаются новые методы оценки свойств пластификаторов. Пенообразование и пеноустойчивость определяются следующим образом: в мерный цилиндр осторожно наливается 50 *см*^{3} водн. р-ра пластификатора различных конц-ий. В течение 30 сек. энергично перемешивается содержимое каждого цилиндра. После 30 сек. стояния начинается отсчет высоты пены в цилиндре. Отмечается уровень пены через каждые 5 мин. до исчезновения пены (не $\leqslant$ 1 часа). Полученные данные характеризуют зависимость между конц-ией, пенообразованием и пеноустойчивостью. В. Рыжиков

72351. **Опыт применения «холодного» бетона. Панфилова Л. И., Дьяконов М. В.**, Трансп. стр-во, 1957, № 2, 2—5

Описан опыт применения бетона, твердеющего на морозе, при сооружении фундамента под водопропускную трубу. Было уложено 58 *м*^{3} бетона при т-ре наружного воздуха от —30 до —35°. Т-ра бетонной смеси на выходе из бетономешалки составляла от —5° до —13°. Бетонную смесь затворяли 23%-ным р-ром хлористых солей (18% $CaCl_2$ + 5% NaCl). Заданная марка бетона 170 была достигнута через 60 дней. И. С.

72352. **Опыт строительства дорожных покрытий при отрицательных температурах. Защепин А. Н., Овчаров В. И.**, Автомоб. дороги, 1957, № 1, 6—8

Опытные работы проводили при т-ре наружного воздуха до —15°. Бетон, затворенный 12%-ным р-ром NaCl, при средней т-ре твердения —10° приобретал проектную марку через 60—90 дней. Наиболее эффективными утеплителями свежеуложенного бетона являются солома и опилки. При т-ре наружного воздуха около —10° можно защищать поверхность бетона слоем этинолевого лака, расход которого составляет 800—1200 *г/м*^{2}. При более низкой т-ре бетон следует дополнительно покрывать слоем песка, шлака и т. п. И. Смирнова

72353. **Жароупорный бетон. Кочи** (Betony pro vysoké teploty. Kočí Bohumil), Inžen. stavby, 1957, 5, № 1, 13—16 (чешск.: рез. русск., англ., нем.)

Приведены примеры использования жароупорного бетона и соображения о физ. и хим. процессах, происходящих в нагреваемом бетоне. Рассмотрены 3 разновидности жароупорного бетона: на глиноземистом цементе, портланд-цементе и на жидком стекле. И. Смирнова

72354. **Завод товарного бетона.**—(Weightman concrete plant yields 100 tph with staff of two.—), Engng and Contract Rec., 1956, 69, № 2, 84—86, 156 (англ.)

Описан механизированный з-д товарной бетонной смеси производительностью 76 *м*^{3} в час. Приведена технич. характеристика основного оборудования. З-д обслуживают двое рабочих. И. Смирнова

72355. **Сравнительный анализ норм на предварительно напряженный железобетон в различных [европейских] странах. Падюар** (Analyse comparative des prescriptions concernant le béton précontraint dans divers pays. Paduart André), Sci. et techn., 1956, 14, № 11-12, 173—183. Precontrainte, 1955, 5, № 2, 51—61 (франц.; рез. англ., нем.)

72356. **Исследование влияния поверхностноактивных добавок на стойкость цементных растворов в агрессивных сульфатных средах. Стольников В. В., Губарь А. С.**, Изв. Всес. н.-и. ин-та гидротехн., 1957, 57, 178—197

Изучалось действие поверхностноактивных органич. добавок (смоляных мыл и сульфитно-спиртовой барды) на стойкость образцов из пластичных цементных р-ров состава 1 : 3 к агрессивному воздействию 5%-ных р-ров Na_2SO_4, $MgSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$. Добавки типа смоляных мыл значительно повышают стойкость цементных р-ров. Некоторое повышение солестойкости наблюдается при введении добавки сульфитно-спиртовой барды. Повышение солестойкости наблюдается как при снижении В/Ц и сохранении номинального состава цементного р-ра, так и при уменьшении расхода цемента и сохранении В/Ц. И. Смирнова

72357. **Исследование некоторых жирных и смоляных аминов в качестве добавок к битуминозным вяжущим. Звейниэкс** (Fett- och hartsaminer som tillsatser till bituminösa bindemedel. Zvejnieks Andrejs. Medd. Statens väginst. Stockholm, 1956, 89, 46 s., ill.) (шведск.; рез. англ.)

Работа имела целью установить эффективность применения в-в, препятствующих десорбции типа аминов в зависимости от размера и формы молекул. Исследовали жирные насыщ. и ненасыщ. амины C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20} и C_{22}, а также дигидроабиетиламин. Вяжущим служил асфальтовый битум, а заполнителем гранит. Определяли поверхностное натяжение, адгезию и прочность на разрыв. Эффективность действия насыщ. жирных аминов возрастает с увеличением длины цепи, причем максимум соответствует содержанию 14—18 атомов углерода в молекуле. Ненасыщ. жирные амины обладают несколько меньшей активностью. Наилучшие результаты среди них дает октадеценил. Дигидроабиетиламин действует слабее, чем жирные амины. Присутствие карбоната Ca не сказывается на активности действия аминов. Введение жирных аминов снижает вязкость вяжущего. И. Смирнова

72358. **Использование кислого гудрона для получения асфальтобетона. Иванов К. А., Коданашвили В. А., Суренян Е. А.**, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1956, № 5 (46), 122—127 (рез. груз.)

Битумы, полученные из кислого автолового гудрона, по физ.-хим. свойствам следует отнести к битумам марки БН-О, которые имеют ограниченное примене-

XUM

ние. Однако эти битумы можно успешно использовать в смеси с битумами других марок. И. Смирнова

72359 П. Способ извлечения извести и сероводорода из сульфата кальция. **Беруэлл** (Process for the recovery of lime and hydrogen sulfide from calcium sulfate. Burwell Albert L.), [University of Oklahoma Research Institute]. Пат. США 2740691, 3.04.56

Предлагается способ, заключающийся в одновременном пропускании через тонкоизмельченный сульфат Ca газообразного углеводорода и пара в избытке по сравнению с теоретич. кол-вом при т-ре 890—1000°. O_2 выделяется, H_2S улавливается, а твердый продукт охлаждается в отсутствие воздуха. В качестве газообразного углеводорода можно применять естественный газ. Указанный способ применим для извлечения извести и H_2S из сульфата Ca и гипса. Из H_2S с помощью известных способов может быть извлечена S. И. Смирнова

72360 П. Новый способ изготовления цемента. **Прюне** (Nouveau procédé de fabrication de ciment. Prunet Jean). Франц. пат. 1113255, 26.03.56

Рекомендуется способ изготовления цемента из измельченных природных горных пород (напр., асфальтовых известняков), содержащих наряду с составляющими, необходимыми для получения цемента, также и свободный или связанный углерод. Сжигание углерода позволяет произвести обжиг сырья и полностью или частично избежать применения топлива. Тепло отходящих газов из обжигательной печи используется для тепловой обработки сырья для извлечения содержащихся в нем жидких или газообразных углеводородов. И. Смирнова

72361 П. Усовершенствование изготовления цементов и извести. **Шампьон** (Perfectionnement à la préparation des ciments et des chaux. Champion Pierre). Франц. пат. 1109995, 3.02.56

Цементы перемешивают с активным кремнеземом, кол-во которого зависит от содержания в них извести. Это позволяет увеличить водостойкость цемента. Активный кремнезем также добавляется к жирной извести для придания ей свойства затвердевать в воде. И. Смирнова

72362 П. Способ обжига цемента и извести в печи с чашей (Procédé de cuisson du ciment et de la chaux dans le four à cuve) [Portland-Zementwerke Heidelberg, A.-G.]. Франц. пат. 1116847, 14.05.56

Способ обжига отличается приготовлением гранул из сырьевой муки и угля, поверхность которых покрыта слоем, не содержащим горючего, напр. слоем сырьевой муки. Содержание угля в ядре должно быть меньше, чем это соответствует ур-нию р-ции $CaCO_3 + C = 2CO + CaO$. Сгорание топлива происходит полностью и экономия в расходе угля достигает 30%. Можно использовать уголь с повышенным содержанием золы. Получается клинкер высокого качества, производительность печи увеличивается и облегчается измельчение клинкера. И. Смирнова

72363 П. Аппарат типа вращающейся печи. **Тайлер** (Rotary kiln apparatus. Tyler Donald M.), Пат. США, 2742277, 17.04.56

Предлагается аппарат типа вращающейся печи с усовершенствованной конструкцией опорного устройства и двумя рядами трубчатых мельниц для помола сырья и готового продукта. Трубчатые мельницы одновременно служат в качестве опор и для питания печи. Вращение барабана печи вызывает также вращение барабанов трубчатых мельниц и наоборот. И. Смирнова

72364 П. Способ и установка для изготовления деталей из литого бетона (Procédé et installation de fabrication de pièces en béton moulé) [Société des procédés Roger Marie (So. Pro. Ma.)]. Франц. пат. 1116249, 4.05.56

Патентуется способ изготовления строительных деталей из легкого и ячеистого бетона, облицованных отделочным слоем. На дно формы укладывается один или несколько слоев гипсового теста или цементного р-ра, затем загружается бетонная смесь с малым водосодержанием, в нее помещаются арматура и вкладыши для образования каналов. Поверхность изделия выравнивается, вкладыши вынимают и изделие пропаривают при 80—100° 1—3 часа. И. Смирнова

72365 П. Способ и установка для изготовления ячеистого бетона и подобных ему материалов. Смеситель для этого способа. **До Минх Шау** (Procédé et installation pour la fabrication de béton cellulaire ou matériaux analogues et malaxeur pour l'application de ce procédé. Dô Minh Châu). Франц. пат. 1111532, 1.03.56

Патентуется способ и оборудование для изготовления ячеистого бетона и подобных ему материалов, имеющие целью быстро завершить технологич. цикл во избежание оседания пены до схватывания бетона. Составляющие бетона и смесь в процессе их обработки движутся непрерывно по пути, наиболее приближающемуся к направлению действия силы тяжести. И. Смирнова

72366 П. Способ изготовления искусственного камня из сланцевой золы и извести. **Карлен** (Method for producing artificial stones from state ashes and lime. Carlen Bertil), [International Ytong Co. Aktiebolag]. Пат. США 2741798, 17.04.56

Патентуется способ изготовления пористого камня, подобного газобетону, заключающийся в растворении небольшого кол-ва сахара в воде и перемешивании с этим р-ром тонкоизмельченной сланцевой золы, активной извести и небольшого кол-ва в-ва (напр., амфотерного металла), которое реагирует со смесью с выделением газа. Вспененную массу заливают в формы. И. Смирнова

72367 П. Искусственные камни и конструктивные элементы и способ их изготовления. **Зельманов** (Pierres artificielles, éléments de construction et leur procédé de fabrication. Zelmanoff Nissan). Франц. пат. 1115343, 23.04.56

Предложен способ изготовления искусств. строительного материала, состоящего из карбоната Ca или карбоната Ca и Mg, полученного воздействием CO_2 на водн. суспензию $Ca(OH)_2$. В процессе карбонизации вода постепенно удаляется и к моменту окончания карбонизации содержание воды в массе должно составлять 1—10%. Содержание воды в смеси в течение всего процесса должно находиться в определенном соотношении с кол-вом образовавшегося карбоната. В качестве заполнителя при изготовлении изделий можно применять различные каменные материалы и пески, в том числе и содержащие сульфаты и органич. в-ва. Прочность камней и конструктивных элементов удовлетворяет нормам на бетонные камни, кирпич и т. п. И. Смирнова

См. также: Асфальтовые покрытия 72558. Прибор для определения схватывания цемента 73505. Кип. на заводах бетонных блоков 73514

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

72368 П. Аппарат для получения озона. **Хольдау** (Vorrichtung zur Erzeugung von Ozon. Holdau Wilhelm) [Bran und Lübbe]. Пат. ФРГ, 946344, 2.08.56

Патентуется аппарат для получения озона из воздуха или другого кислородсодержащего газа в электрическом разряде при напряжении $\sim$3000 *в*. Аппарат состоит из двух коаксиальных полых конич. электродов. Внутренний электрод может перемещаться вдоль оси, при этом изменяется площадь сечения кольцевой щели, что дает возможность регулировать кол-во образовавшегося озона и одновременно кол-во подаваемого газа. Я. Дозорец

72369 П. **Получение двуокиси углерода. Силверберг** (Un procedimiento para purificar dioxido de carbono. Silverberg Abe). Мекс. пат. 55257, 14.03.55

Способ выделения чистой CO_2 из газообразной смеси отличается тем, что смесь конденсируется и подвергается фракционированной разгонке с использованием жидкой CO_2 в качестве флегмы. Приведена схема процесса. И. Гонсалес-Фернандес

72370 П. **Выделение газа вымораживанием. Бронсон** (Separation of gas by solidification. Bronson Samuel C.) [Air Reduction Co. Inc.]. Пат. США 2738658, 20.03.56

Запатентован метод выделения CO_2 из газовой смеси вымораживанием. Смесь CO_2 с другими более летучими газами (CO, N_2, O_2 и др.) подается при атмосферном давлении в один из двух переключающихся вымораживателей (В); на поверхностях В, охлаждаемых жидким N_2, CO_2 переходит в твердое состояние, а летучие компоненты непрерывно удаляются, охлаждая поступающую на разделение смесь. После накопления определенного кол-ва твердой CO_2, подача газовой смеси и жидкого N_2 в 1-й В прекращается и переключается на 2-й В. В 1-м В в результате повышения давления и т-ры CO_2 переходит из твердого в жидкое состояние и выводится; повышение давления и т-ры газа достигается соединением В с газовым пространством сборника жидкой CO_2. Ю. Скорецкий

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

72371. **Определение фосфатов в котловой воде. Дворжак, Шида** (Kontrola obsahu rozpuštěného P_2O_5 v kotelní vodě. Dvořák Lubor, Šída Radoslav), Textil, 1956, **11**, № 7, 212—213 (чешск.)

Для ориентировочного определения фосфатов (с точностью до 10 *мл/л*) к 50 *мл* исследуемой воды добавляют 5 капель 3%-ной H_2O_2 и нагревают 5—10 мин. После охлаждения добавляют активный уголь, перемешивают и фильтруют. К бесцветному р-ру добавляют 1 каплю метилового красного (МК) и 0,5 н. H_2SO_4 до порозовения р-ра. Затем приливают 5 капель бромтиомолового синего (БТС) и титруют 0,1 н. NaOH до сине-зеленого окрашивания (pH 7). Р-р доводят дистил. водой до 50 *мл* и добавляют 3—5 *мл* р-ра $AgNO_3$ (16 *г/л*). 20 *мл* смеси слегка нагревают (для лучшего осаждения AgCl и Ag_3PO_4) и снова добавляют БТС. К остальному р-ру приливают 5 капель МК. По окрашиванию обеих проб с помощью таблицы находят конц-ию фосфатов в интервале конц-ий 10—30 *мг/л*. С. Яворовская

72372. **Приборы для определения радиоактивных примесей в воде.**— (Instrumentation for radioactive pollution studies.—), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 4, 397—416 (англ.)

72373. **Автоматический прибор для контроля качества котловой воды на сахарных заводах. Вейнрих, Эчи** (Önműködő készülék cukorgyári kazántápvizek ellenőrzésére. Weinrich Bódog, Écsy László), Cukoripar, 1956, **9**, № 4, 68—71 (венг.)

Подробно описана схема прибора для периодич. определения конц-ии сахара. Принцип определения основан на р-ции сахара с антроном, приводящей к образованию продукта, окрашенного в сине-зеленый цвет. Интенсивность возникающей окраски измеряется фотоэлементом. Д. Пюшпеки

72374. **Удаление из сточных вод органогенных элементов. Боган** (Treatment and control of nutritional elements. Bogan R. H.) Trend engng. Univ. Wash., 1956, 8, № 2, 13—14 (англ.)

Для предотвращения цветения водоемов рекомендуется выделять из СВ соединения Р биохим. путем (фиксируя их в активном иле) или химически — коагуляцией. В. Разнощик

72375. **Применение бентонитовой глины при коагулировании воды. Луис** (Bentonite clay as a coagulant aid in Gary. Louis Leo), Dater and Sewage Works, 1956, **103**, № 5, 196—199 (англ.)

В течение летних месяцев коагулирование воды о. Мичиган протекает неудовлетворительно из-за наличия большого кол-ва водорослей. Фильтры забиваются и длительность фильтроцикла сокращается до $\geqslant$ 4 часа. Расход промывочной воды повышается до 4—5% от общего кол-ва. Процесс был значительно улучшен при дополнительном введении в коагулируемую воду суспензии бентонитовой глины (оптимальная доза 4,8 *мг/л*). Длительность фильтроцикла при этом возросла до 50—60 час. О. Мартынова

72376. **Непрерывное активирование кремнекислоты газом с низким содержанием CO_2. Андрюс, Бердетт** (Continuous production of activated silica with low-CO_2 gases. Andrews R. V., Burdett Joe W.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 6, 713—718 (англ.)

Процесс осуществлялся путем непрерывной подачи р-ра Na_2SiO_3 и воздуха, содержащего CO_2, в смеситель, после которого газо-водяная смесь пропускалась по реакционной трубке, в которой происходило активирование. Для получения устойчивого золя активированной SiO_2 за время 30 сек. рекомендуются следующие условия: содержание CO_2 в газовой смеси 10% при расходе ее 0,18 *м³/сек;* конц-ия р-ра Na_2SiO_3 2,9% (в пересчете на SiO_2); давление в смесителе $\sim$4,3 *ат;* диаметр реакционной трубки 3,2 *мм;* длина $\sim$ 4 *м;* Re 5300. О. Мартынова

72377. **Влияние синтетических детергентов на коагулирование воды. Смит, Коэн, Уолтон** (Effects of synthetic detergents on water coagulation. Smith Russell S., Cohen Jesse M., Walton Graham), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 1, 55—69 (англ.)

Исследование влияния наиболее распространенных синтетич. детергентов (СД) на процесс коагулирования воды показало, что затруднения возникают лишь при конц-ии СД $\sim$ 8—25 *мл/л*, что в несколько раз превышает их конц-ию, реально наблюдающуюся в поверхностных водах. Наличие в коагулируемой воде комплексных фосфатов (составная часть торговых марок СД) вызывало затруднения при коагулировании $Al_2(SO_4)_3$ уже при конц-ии фосфатов $\sim$ 1 *мг/л*. Переход полифосфатов в ортофосфаты (оказывающих меньшее влияние на коагуляцию) в естественных водах происходит весьма медленно. При коагулировании мягких вод вредное действие полифосфатов легко ликвидируется повышением дозы коагулятора. О. Мартынова

72378. **Влияние синтетических детергентов на работу скорых фильтров. Санфорд, Гейтс** (Effects of synthetic detergents on rapid sand filter performance. Sanford Lawrence H., Gates Charles D.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 1, 45—54 (англ.)

XUM

Результаты лабор. опытов показали следующее. Фильтрование через песок, покрытый синтетич. детергентом (СД) типа алкилсульфобензола, дает тот же эффект удаления бактерий и $Al(OH)_3$, что и фильтрование через чистый песок. Потеря напора возрастает быстрее при фильтровании через песок, покрытый СД, если поступающая на фильтр вода пересыщена воздухом. Введение СД в конц-ии $\leqslant 20$ *мг/л* в воду (после ее коагулирования и отстаивания), поступающую на незагрязненные фильтры, не снижает эффекта удаления бактерий и $Al(OH)_3$. Введение СД в конц-ии $\leqslant 3$ *мг/л* не приводит к изменению скорости потери напора. Доза $\geqslant 5$ *мг/л* оказывает на нее значительно прогрессирующее влияние. Конц-ии, при которых СД оказывают влияние на работу скорых фильтров, лежат значительно выше наблюдаемых в реальных условиях. О. Мартынова

72379. Дозирование реагентов и контроль процесса фторидирования. Галимберт (Control of fluoridation and regulation of dosage. Galimbert G. M.), Municip. Utilities Mag., 1956, **94**, № 5, 55, 92, 94, 96, 99—100, 102—103 (англ.)

Излагается опыт фторидирования воды на ряде водопроводных станций Канады. Конц-ия F^- в воде поддерживается в пределах 1,0—1,5 *мг/л*. Применяемые реагенты: NaF и Na_2SiF_6 (технические). Сухое дозирование сложнее, чем мокрое. Контроль F^- производится колориметрич. методом. О. Мартынова

72380. Выбор оборудования для фторидирования воды. Рид (Selection of equipment for water fluoridation. Reid J. D.), Municip. Utilities Mag., 1956, **94**, № 5, 53—54, 88—91 (англ.)

Даны общие соображения по выбору оборудования. Из реагентов наибольшего внимания заслуживают: H_2SiF_6, Na_2SiF_6 и NaF, введение которых целесообразнее проводить после основных операций, в частности фильтрования. Оптимальная конц-ия F^- 1,0 *мг/л*. О. Мартынова

72381. Удаление из воды железа и марганца. Аплбаум (Iron and manganese removal. Applebaum S. B.), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 6, 258—262 (англ.)

Для удаления Fe^{2+} и Mn^{2+} применяются: окисление аэрированием; окисление фильтрованием через Mn-катионит; катионирование с одновременным умягчением воды. Для быстрого окисления Fe^{2+} необходимо поддерживать pH 7—9, то же Mn^{2+} —8.5—10. Повышенная конц-ия других солей ускоряет процесс. Следует удалять свободную CO_2. Органич. примеси тормозят окисление и их следует удалять хлорированием. Фильтры для отделения образующихся окислов можно загружать любым материалом, целесообразно делать их напорными. Дано описание действующей установки производительностью $\sim 23\,000$ *м³* в сутки, снижающей конц-ию Fe с 0,64 *мг/л* и Mn с 0,22 *мг/л* до следов. Г. Крушель

72382. Раздельное умягчение воды. Россум (Split-treatment softening of water. Rossum J. R.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 11, 2313—2317 (англ.)

Описан процесс раздельного умягчения, состоящий в том, что обработке реагентами или катионированию подвергается только часть исходной воды (ИВ), после чего потоки обработанной воды и ИВ соединяются. Для т-ры 25° и ионной силы 0,01 выведены ф-лы для определения кол-в ИВ, которые должны быть подвергнуты реагентной обработке и Na-катионированию с целью достижения заданной остаточной жесткости подготовленной воды при условии, что она будет иметь определенное значение pH, слабоположительный индекс стабильности и щелочность ее не снизится ниже некоторых предельных значений. Приведены также ф-лы для расчетов потребных доз Na_2CO_3 и $Ca(OH)_2$. О. Мартынова

72383. Влияние солей железа на высокоемкие катиониты. Уилл (Report on the effech of iron on high-capacity zeolite. Will Edgar G.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 6, 739—743 (англ.)

Наблюдения за производственными Na-катионитными фильтрами, работающими на воде с повышенной конц-ией солей Fe, показали, что при конц-ии Fe^{2+} в исходной воде 1,35—2,6 *мг/л* остаточная конц-ия его в катионированной воде составляет 0,02—0,17 *мг/л* (соответствия между конц-ией Fe^{2+} в исходной воде и его остаточной конц-ией не наблюдается); то же для Fe^{3+}: 0,01—0,36 и 0—0,03 *мг/л*. При регенерации полного удаления Fe из катионита (К) не происходит и обменная емкость (ОЕ) снижается. На одной установке при конц-ии Fe в исходной воде 1,6 *мг/л* ОЕ снизилась за 1 год с 1210 до 400 *г-экв/м³*. Установлено, что с увеличением уд. расходов NaCl на регенерацию ОЕ несколько возрастает; при уд. расходе NaCl 400 *кг/м³* достигается максим. увеличение ОЕ; дальнейшее увеличение уд. расхода NaCl не дает прироста ОЕ. При обработке К 10%-ным р-ром HCl (расход 100 *кг/м³*, время контакта 30 мин.) достигнуто увеличение ОЕ с 870 до 1370 *г-экв/м³*. При добавлении к исходной воде (конц-ия Fe^{2+} 4 *мг/л*) 4 *мг/л* полифосфатов снижения ОЕ не наблюдалось. Обработка К (перед регенерацией) 1%-ным р-ром гидросульфита повысила ОЕ до 1280 *г-экв/м³*. На другой установке, использующей К другой марки, несмотря на периодич. (1 раз в год) обработку К гидросульфитом и введение в исходную воду полифосфатов, ОЕ за 2,5 года снизилась с 1370 до 640 *г-экв/м³*. Лабор. испытания показали, что в последнем случае наилучшие результаты достигаются при обработке К сначала 2%-ным р-ром гидросульфита, затем 10%-ным р-ром HCl и, наконец, р-ром NaCl. Н. Субботина

72384. Новый способ опреснения соленых вод. Маркарян М. К., Штанников Е. В., Изв. АН ТуркмССР, 1956, № 3, 44—50

Проводилось лабор. исследование процесса опреснения сильно минерализованных вод (общее солесодержание 4000—11 000 *мг/л*) методом ионирования. В качестве катионита использовался эспатит-1, в качестве анионита — ЭДЭ-10. В опресненной воде солесодержание доводилось до 1500—1700 *мг/л*; при этом состав примесей воды изменялся в сторону относительного увеличения конц-ий Na^+ и Cl^- и уменьшения абс. величины конц-ий J^- и F^-. Нежелательное изменение качеств. состава воды может быть исправлено: дополнительным Са-катионированием опресненной воды; смешением с исходной водой; введением солей для повышения конц-ий микроэлементов. Биологич. опыты, поставленные на рачках-дафниях и на кроликах, не выявили вредного влияния воды на эти организмы. При условии квалифицированного технич. и медицинского контроля эспатит-1 и ЭДЭ-10 могут быть использованы для получения питьевой воды из сильно минерализованных природных вод. Н. Субботина

72385. Экономичность электроионитного метода обессоливания засолоненных вод. Смит, Ричхеймер (Cost estimates favor electrodialysis for treatment of saline waters. Smith David B., Richheimer Charles E.), Civil Engng, 1956, **26**, № 4, 60—63 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 20269.

72386. Система питьевого водоснабжения. Хелмерс (How to assure safe drinking water. Helmers C. C.), Plant Engng, 1956, **10**, № 5, 102—103, 232 (англ.)

Специфические условия з-да способствуют возник-

XUM

новению бактериальных загрязнений (БЗ) на участках сети с малой скоростью движения воды (В), в застойных тупиках и т. п., особенно в нерабочие дни. Для устранения БЗ введено хлорирование всей поступающей на з-д питьевой В, забираемой из городского водопровода. В сети постоянно поддерживается конц-ия Cl_2 0,3—0,5 *мг/л*. В тех местах сети, где обнаружено систематич. снижение конц-ии Cl_2, вмонтированы отводные трубки для выпуска В в канализацию. В, поступающая в предприятия общественного питания, проходит фильтры из пористого стекла. Осуществлено децентрализованное охлаждение В. Указанные мероприятия обеспечили снижение до минимума всех БЗ при полном удалении патогенных бактерий. А. Смирнов

72387. Изучение принципа аддитивности вспенивающего действия электролитов. Филиппова Е. И., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, **8**, № 3, 157—164

Изучалось вспенивающее действие 3-компонентных систем: $NaOH—CaCl_2—MgCl_2$; $NaCl—Na_2CO_3—Na_2SO_4$; $Na_2SiO_3—Na_2CO_3—Na_2SO_4$ и $Na_3PO_4—Na_2CO_3—Na_2SO_4$ (3 последние в присутствии $FeCl_3$) путем измерения разрывной длины пленок по методу Ребиндера-Смирновой. Установлено, что экспериментально найденные и вычисленные (исходя из принципа аддитивности) значения разрывной длины пленок не совпадают. Наблюдающиеся отклонения связываются с разнообразным характером отклонений от аддитивности коагулирующего действия смеси электролитов. Н. Субботина

72388. Подготовка питательной воды для котлов. Адамс (Yon can't beat good feedwater. Adams J. B.), Petrol. Process., 1956, **11**, № 3, 96—98 (англ.)

Для подготовки добавочной воды котлов давл. 20 *ат* (добавок 85%) используется схема частичного Н-катионирования: 60% воды пропускаются через Н-катионитные фильтры, остальные 40% исходной воды добавляются к Н-катионированной воде. После смешения вода поступает в декарбонизатор для удаления CO_2, а затем в деаэратор, куда направляется также и конденсат. Дальнейшая обработка воды производится NaH_2PO_4 и таннином. Образующийся в котле шлам удаляется продувкой, которая составляет ~7% от кол-ва питательной воды. Исходная артезианская вода имеет жесткость 0,18, щелочность 3,8, Cl^- 1,16, SO_4^{2-} 0,1 *мг-экв/л*, SiO_2 14,8 *мг/л*. Водоподготовительное оборудование расположено на открытом воздухе, его работа полностью автоматизирована. Как показал осмотр котлов, после 2 лет эксплуатации состояние поверхностей нагрева является хорошим. Особенностью эксплуатации котлов является то, что они работают с постоянной нагрузкой (43 *т/час*). Н. Субботина

72389. Химия воды реактора, охлаждаемого водой под давлением (PWR). Роквелл Ш. Т., Коен П. В сб.: Атом. энергетика, М., Госэнергоиздат, 1956, 488—523

Основными вопросами водн. режима охлаждаемых водой реакторов являются: коррозия конструктивных материалов; влияние радиоактивного излучения на продукты коррозии; вывод их из системы. Данные по коррозии нержавеющих сталей обычных марок показывают, что скорость коррозии под действием излучения значительно не увеличивается. Однако под влиянием излучения вода разлагается на H_2, O_2, приводя к образованию (в зависимости от условий) H_2O_2, NH_3, HNO_3 и ряда комплексных соединений. Эти продукты резко изменяют pH и электропроводность воды и вызывают вторичные р-ции. Изучено влияние излучения на различные добавки. Гидразин полностью разлагается в течение $^1/_2$ часа под влиянием γ-излучения. При средней скорости коррозии порядка 10 *мг/дм²* в месяц в систему за сутки вносилось 30 *г* продуктов коррозии. Общая активность взвеси 10—100 *μкюри/мг*. В продуктах коррозии обнаружены в основном: N^{16}, N^{17}, K^{38}, Ar^{41}, F^{18}, Mn^{56}, Na^{24}, Co^{60}, Fe^{59} и Ta^{182}. Исследование попадания в охлаждающую воду продуктов деления из тепловыделяющих элементов привело к выводу о существенных преимуществах тепловыделяющих элементов из окиси урана. Проведены исследования по выводу загрязнений из цикла с применением Li-, K- и NH_4-катионитов. Ряд испытаний проводился при pH ~ 10—11. Большое значение для сохранения чистоты системы имеют меры предосторожности при пуске ее в эксплуатацию: участки трубопроводов очищались промывкой органич. р-рителем, азотной к-той, а затем дистил. водой и т. д. Подпиточная вода должна подвергаться обескислороживанию; хромированные поверхности особенно чувствительны к присутствию O_2. Были исследованы условия очистки воды в байпасном потоке. Осветлительные фильтры из нержавеющей стали работали неудовлетворительно. Иногда при 5- или 10-минутном протекании воды через такие фильтры перепад давления возрастал от 0,35—0,7 до 3,5 *ат*. Эксплуатация ионитных фильтров также представляет ряд трудностей. О. Мартынова

72390. БПК химических продуктов, применяемых в текстильной промышленности. Стаффорд, Нортуп (The BOD of textile chemicals. Stafford William, Northup Harold J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 11, P355—P359 (англ.)

Приведены данные о величине $БПК_5$ (выраженные в % от кол-ва O_2, теоретически потребного для полного окисления) для 154 различных продуктов. Намечены 4 различных типа кривых кинетики окисления: 1) для легко окисляющихся продуктов — близкие по форме к кривым скорости мономолекулярных р-ций; 2) для продуктов, окисление которых в начальный период проходит с относительно малой скоростью — S-образные кривые (карбитолацетат); 3) для продуктов, окисление которых начинается только после некоторого периода инкубации (пропиленгликоль); 4) для очень трудно окисляющихся продуктов (триэтаноламин). Указывается, что $БПК_5$ должно служить таким же критерием при выборе хим. продуктов, применяемых в технологич. процессе, как их стоимость и эффективность. О. Славина

72391. Детергенты. Часть II. Влияние сточных вод, содержащих синтетические детергенты, на микроорганизмы и на использование воды. Глойна (Detergents: Part II. The effect of detergent-containing wastes on biological forms and water uses. Gloyna Earnest F.), Public Works, 1955, **86**, № 1, 95—96, 133—134, 136—137 (англ.)

Наличие синтетических детергентов (СД) в СВ ухудшает работу отстойников, вызывает вспенивание аэротенков, уменьшает кол-во выделяющегося при брожении газа. Обладающие наиболее высокой моющей способностью неионогенные СД, в частности Igepal, не ассимилируются микроорганизмами очистных сооружений и обезвреживание их достигается только достаточным разведением очищ. СВ в водотоке. Обладающие более слабой моющей способностью анионоактивные СД (Tide, Rinso) легко окисляются микроорганизмами и в конц-иях ≤ 100 *мг/л* не нарушают работы биофильтров. Рекомендуется при выборе СД для прачечных учитывать местные условия. Если разбавление очищ. СВ в водотоке небольшое (и следовательно, станция очистки СВ рассчитана на большую нагрузку органич. примесей), следует применять анионоактивные СД. В противном случае могут быть применены более эффективные неионогенные СД. Часть I см. РЖХим, 1956, 26530. Н. Ваксберг

ХИМ

72392. **Дискуссия по статье Лама: Влияние некоторых синтетических детергентов на биохимическое окисление бытовых сточных вод.**— (Discussion on paper by C. Lumb, B. Sc., F. R. I. C., A. M. I. Chem. E., Experiments on the effects of certain synthetic detergents on biological oxidation of sewage.—), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 1, 56—60 (англ.)

К РЖХим, 1957, 9154.

72393. **Изучение биохимического окисления прямыми методами. IV. Влияние ионов токсичных металлов на процесс окисления. V. Влияние различного посевного материала, применяемого для заражения, на скорость окисления промышленных сточных вод и органических соединений. Эйкелекян, Гелман** (Studies of biochemical oxidation by direct methods. IV. Effect of toxic metal ions on oxidation. V. Effect of various seed materials on rates of oxidation of industrial wastes and organic compounds. Heukelekian H., Gellman I.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 1, 70—84; № 7, 793—801 (англ.)

IV. Установлено, что с повышением конц-ии токсичных ионов в бытовой СВ сначала наблюдается постепенно возрастающее торможение (Т) окислительного процесса (снижение БПК исследуемой пробы до 60—70% от контрольной), а затем резкое подавление (П) (тоже — до ~10%). Конц-ии, при которых наблюдается П, возрастают с увеличением времени инкубации. Для Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+} и CrO_4^{2-} Т при 5-суточной инкубации наблюдается в конц-ии (*мг/л*): 10; 25; 25; 50; 50; ⩾100; ⩾100; соответственно П: 25; 50; 50; 75; 75; —; —. Для других периодов инкубации наблюдается та же последовательность. Пропорциональное разбавление не влияет на ход окисления. Токсичность Cu^{2+} и Cr^{3+} возрастает с уменьшением pH. Влияние токсичных ионов на смесь СВ (70%) с активным илом (АИ) (30%) проявляется в меньшей степени. Заражение испытуемых проб смесями, уже подвергавшимися 5-суточной инкубации, значительно снижает тормозящее действие.

V. Для сопоставления заражение исследуемых проб проводилось: бытовой СВ, СВ с акклиматизированной флорой, обычным и акклиматизированным АИ. Акклиматизация флоры бытовой СВ состояла в добавке к ней 10 об. % промышленной СВ с последующим 3—6-суточным аэрированием и повторными пересевами. Акклиматизация АИ проводилась аналогично. С акклиматизированными средами определялась скорость окисления промышленных СВ, содержавших отходы сульфитных щелоков, джута, каучука, дрожжей и отдельные органич. в-ва. Скорость окисления возрастает с увеличением кол-ва посевного материала и при применении акклиматизированных сред. Активность сред убывает в следующем порядке: акклиматизированный АИ, акклиматизированная неотстоенная СВ, то же — отстоенная, обычный АИ, неакклиматизированная СВ. Применение для заражения обычной бытовой СВ характеризует относительную возможность биохим. очистки промышленной СВ; применение акклиматизированного АИ характеризует допустимую конц-ию промышленной СВ. Использование акклиматизированных сред позволяет определить параметры полупроизводственной установки в лабор. условиях. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 38576.

С. Конобеев

72394. **Применение высоконагружаемых биофильтров в Германии. Румпф** (High-rate trickling filters in Germany. Rumpf Adolf), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **28**, № 3, 260—273 (англ.)

На основании ранее опубликованных данных, а также собственных опытов построены кривые: 1) зависимости $БПК_5$ очищ. СВ от $БПК_5$ исходной отстоенной СВ при гидравлич. нагрузках 1,78—5,95 *м³/м³* в сутки; 2) зависимости $БПК_5$ очищ. СВ от нагрузки по $БПК_5$ в интервале 300—1300 *г/м³* в сутки. Показана бесполезность рециркуляции при $БПК_5 < 160$ *мг/л*. Для контроля за работой биофильтров (БФ) рекомендуется определение времени пребывания СВ при помощи радиоизотопов. Дренаж БФ выполняется из стандартных керамич. арок. Подача СВ на БФ производится исключительно реактивными оросителями.

В. Разнощик

72395. **Станция механической очистки сточных вод г. Филадельфия.**—(Features of one of the continents outstanding sewage-treatment plants.—), Minicip. Utilities Mag., 1956, **94**, № 3, 28—30, 54 (англ.)

Станция рассчитана на прием 516 000 *м³* СВ в сутки. Основные сооружения: 1) решетки (6 шт.) шириной 1,7 *м*, высотой 2,7 *м* с прозорами 25 *мм*; 2) горизонтальные песколовки (6 шт.) шириной 2,7 *м*, глубиной 3,2 *м* со скоростью потока 0,3 *м/сек*; песколовки оборудованы скребковыми транспортерами со скоростью движения 2,4 *м/мин*; 3) предварительные аэраторы (по 2 шт. на каждой из 2 ступеней); каналы длиной 153 *м*, шириной 9,2 *м* и глубиной 4,9 *м* и (вторая ступень) 76 × 2,7 × 3,4 *м*; воздух подается 2 воздуходувками производительностью 224 *м³/мин* каждая; 4) горизонтальные отстойники (4 шт.) размером 76 × 38 × 4,1 *м* со скребковыми транспортерами; в отстойниках задерживается ~ 50% грубодисперсных примесей при времени отставания 2 часа. Осадок и жир, собранные в отстойниках, сбраживаются при 38° в метантенках (глубина 11,1 *м*, диам. 30,5 *м*).

В. Разнощик

72396. **Обработка агрессивных и токсичных сточных вод.**— (The treatment of corrosive and toxic effluents.—), Water and Sanit. Engr, 1956, **6**, № 1, 9 (англ.)

Для предварительной обработки рекомендуется автоматич. нейтрализатор периодич. или непрерывного действия.

В. Разнощик

72397. **Проектирование и строительство сооружений для обезвреживания радиоактивных сточных вод. Вильсон** (The design and construction of a handling and treatment system for liquid radioactive wastes. Wilson William Lawrence), Proc. Instn Civil Engrs, 1955, Part 3, **4**, № 1, 1—20 (англ.)

Приведены основные положения проекта сооружений для обезвреживания СВ реакторных установок в г. Харвелле с последующим сбросом их в р. Темзу с соблюдением следующих требований: т-ра СВ⩽16°; БПК⩽20 *мг/л*; взвешенные в-ва 30 *мг/л*; pH 6,5—7,5. Максимально допустимая радиоактивность СВ (определяемая величиной допустимой радиоактивности питьевой воды) составляет (в *μ кюри/мл*): α-излучатели: Ra $4 \cdot 10^{-10}$; прочие $2{,}4 \cdot 10^{-9}$; β-излучатели: Ca и Sr $2 \cdot 10^{-8}$; прочие $1 \cdot 10^{-6}$. Приведены подробные схемы системы канализации СВ. После обработки осаждением СВ со значительной радиоактивностью выдерживаются в спец. резервуарах до выпуска в реку. Даны соображения о методах контроля и о выборе оборудования.

О. Мартынова

72398. **Опыт эксплуатации сооружений для обезвреживания радиоактивных сточных вод. Бернс** (Operational experiences with a handling and treatment system for lqiuid radioactive wastes. Burns Ronald Hosendoff), Proc. Instn Civil Engrs, 1955, Part 3, **4**, № 1, 21—47 (англ.)

Приведены данные опыта эксплуатации сооружений в г. Харвелле (см. предыдущий реферат). Большое внимание уделялось четкому разделению СВ с различным уровнем радиоактивности, для чего использовались 4 канализационных системы. Радиоактивными примесями СВ являются как продукты деления

урана, в основном сравнительно долгоживущие изотопы: Kr^{85}, Sr^{89}, Sr^{90}, Y^{91}, Zr^{95}, Tc^{99}, Ru^{103}, Ru^{106}, Te^{129}, J^{131}, Xe^{133}, Cs^{137}, Ba^{140}, Ce^{141}, Pr^{143}, Nd^{147}, Pm^{147}, так и специально получаемые изотопы: (Pu, Po, J, P, Au, Ni, Na). Высоко активные примеси выделяются путем осаждения при повышенных значениях pH. После отстаивания и фильтрования СВ в случае необходимости подвергаются дальнейшей обработке (напр., упариванию). Радиоактивный шлам и концентрат испарителей сохраняется в спец. хранилищах.

О. Мартынова

72399. Экономическая оценка методов обезвреживания радиоактивных сточных вод. Херрингтон, Шейвер, Соренсон (Permanent methods of radioactive waste disposal. Herrington A. C., Shaver R. G., Sorenson C. W.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1953 K-1005, 50 pp. (англ.)

Дана подробная экономич. оценка 9 предложенных методов. Из них: 1) сплавление сухого остатка от выпаривания СВ с серой; 2) адсорбция радиоактивных примесей различными глинами с дальнейшим их обжигом (образование керамич. масс); 3) соосаждение с $Al(OH)_3$ и 4) электролитич. осаждение пока недостаточно проработаны для промышленного использования. Наиболее дешевым методом является применение СВ для затворения бетона. Полученные бетонные блоки могут затем: 1) обрабатываться водой для выщелачивания водорастворимых примесей и далее захороняться где-либо поблизости; 2) захороняться без спец. обработки в пустынных районах; 3) захороняться без спец. обработки на дне океана. Способ окончательного обезвреживания СВ зависит от конкретных географич. условий. Сплавление сухих остатков СВ со стеклом и последующее захоронение дает надежную фиксацию радиоактивных примесей, но стоимость обработки очень высокая. При сплавлении необходимо улавливать летучие радиоизотопы. Использование для захоронения СВ высохших колодцев выгодно лишь при расположении их не далее 160 *км* от объекта. Библ. 82 названия.

О. Мартынова

72400. Обезвреживание отходов атомных реакторов подземным захоронением. Джозеф (Land disposal of atomic-reactor wastes. Joseph Arnold B.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 5, 538—544 (англ.)

Высокоактивные СВ, образующиеся при обработке отработанного ядерного топлива, характеризуются следующими показателями: общая β-активность $1.6 \cdot 10^6 - 2.2 \cdot 10^{10}$ *отсчетов/мин·мл*; α-активность $6.0 \cdot 10^3 - 6.0 \cdot 10^5$ *отсчетов/мин·мл*; радиоактивность 0,26—105 *кюри/л*; эффективная длительность жизни ~600 лет; генерация тепла 0,0665—0,20 *ккал/час л*; расход $3.8 \cdot 10^3 - 75.7 \cdot 10^3$ *м³/год*; энергетич. эквивалент 24 000 *квт-ч* на 1 *г* U^{235}; кол-во продуктов деления 1 *г* на 1 *г* U^{235}, уд. расход 1,9—19,0 *л* на 1 *г* U^{235}; уд. в. 1,1—1,4; хим. состав (в *моль/л*): Al^{3+} 0,5—2,5, NO_3^- 2,0—8,0, H^+ 0,5—3,0, Na^+ 0,1—0,2, F^- 2,0—3,0, Zn 0,3—0,6, SO_4^{2-} 0,3—0,6. Из методов предварительной обработки СВ заслуживает внимания концентрирование дистилляцией (при условии, что активность $> 10^{-5}$ *кюри/л*; содержание взвешенных в-в $< 10\%$). Один из наиболее надежных методов обезвреживания СВ — их подземное захоронение, требующее, однако, весьма тщательного изучения геологич. условий местности. Низкоактивные СВ типа охлаждающей воды реакторов обычно спускают в достаточно большие водоемы после известной выдержки.

О. Мартынова

72401. Радиоактивные сточные воды. Климецкая, Гавранкова (Radioaktivita odpadnich vod. Klimecká J., Havránková H.), Voda, 1956, **35**, № 6, 182—185 (чешск.)

Обзор.

С. Я.

72402. Каталитическое обезвреживание отбросных жидкостей и газов от гипохлорита и хлора. Макаров С. З., Шрайбман С. С., Хим. пром-сть, 1956, № 4, 202—208

СВ, образующиеся при очистке отходных газов от Cl_2 (пропусканием их через известковое молоко), содержат (в *г/л*): хлориды 293, щелочи 0,1, карбонаты 0,3, гипохлориты 2,7. Обезвреживание их возможно путем каталитич. разложения ClO^- в присутствии гидроокисей Ni, Cu, Fe, взятых в соотношении 1 : 1 : 3 при общей их конц-ии 0,01 *г/л*. При 60—80° разложение NaOCl происходит за 30—60 мин. Снижение т-ры до 20° сильно замедляет разложение. Рекомендуется применять свежеосажденные гидроокиси. Каталитич. разложение $Ca(OCl)_2$ в СВ, содержащих (в *г/л*): $Ca(ClO)_2$ 27—30, $CaCl_2$ 220, $Ca(ClO_3)_2$ 1—2, возможно в присутствии тех же катализаторов, а также полупродуктов и отходов никель-кобальтовой пром-сти: медной губки (МГ) и медно-железного кека (МЖК). В присутствии МГ (0,1 *г/л*) конц-ия $Ca(ClO)_2$ снижается за 2 часа с 29,6 до 2,1 *г/л*; то же — в присутствии МЖК (2 *г/л*) до 7,9 *г/л*; в присутствии смеси МГ (0,1 *г/л*) и МЖК (1,9 *г/л*) до 0. Присутствие $Ca(OH)_2$ тормозит процесс.

Л. Милованов

72403. Применение бутилацетата для очистки сточных вод анилинокрасочной промышленности. Когановский А. М., Таран П. Н., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 3, 401—404

С целью установления возможности выделения экстракцией ценных в-в из СВ анилинокрасочных з-дов определены коэф. распределения (КР) некоторых из них между бутилацетатом (I) и водой, оказавшиеся равными: бензойная к-та 30 при равновесной конц-ии в воде 1 *г/л*; фенол (соответственно) 50; 1,11; салициловая к-та 126; 0,34; *о*-аминофенол 2,6; 3,9; *п*-нитрофенол 215; 0,21; *о*-нитрофенол 191; 13,2; 4-нитро-2-аминофенол 42; 0,86; *п*-нитроанилин 30; 0,14; анилин (II) 27; 7,25; *о*-толуидин 53; 116. Повышение конц-ии NaCl повышает КР; при конц-ии NaCl 50 *г/л* КР II равен 43. Наличие к-ты в I снижает КР II. Метод проверен в лабор. условиях в применении к очистке СВ от произ-ва неозона D (конц-ия II в СВ 39 *г/л*). Двухступенчатая экстракция II производилась при соотношении объемов I и СВ 1 : 10. Удаление II достигало 90%. Следует поддерживать постоянным pH СВ, нейтрализуя их в случае надобности мелом. Выделение II из I возможно не только отгонкой I, но и извлечением к-тами. Доочистка СВ от II может производиться сорбцией активным углем или биохимически.

Л. Милованов

72404. Обработка сточных вод цехов гальванических покрытий. Уотсон, Фэр (Treatment of wastes minimizes costs. Watson Kenneth S., Fair C. M.), Plant, 1956, **13**, № 5, 60—63 (англ.)

72405. Улучшение процесса очистки циансодержащих СВ путем хлорирования. Стухлик, Гимл, Сладек (Zlepšení chlorace při úpravě kyanidových vod. Stuchlík H., Himl J., Sládek O.), Voda, 1956, **35**, № 6, 187—189 (чешск.)

Кол-во подаваемого газообразного Cl_2 увеличено с 1—2 до 7 *кг/час*. Потери Cl_2 в процессе хлорирования уменьшены путем увеличения размеров контактного бака до 22 *л* и применением диффузора. Продолжительность хлорирования сокращена с 6—8 до < 1 часа.

С. Яворовская

72406. Влияние бактерий на образование кислых рудничных вод. Часть II. Ашмид (The influence of bacteria in the formation of acid mine waters (Part 2). Ashmead Douglas), Colliery Guard, 1956, **192**, № 4964, 483—487 (англ.)

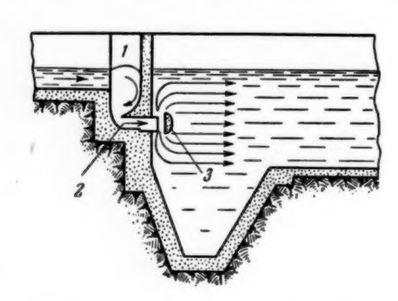
На основании лабор. опытов установлено, что подавление развития бактерий, окисляющих FeS_2 в

XUM

H_2SO_4, достигается: 1) при отсутствии растворенного в воде O_2; 2) при понижении pH до 4,0; 3) при добавлении к воде цетилтриметиламмонийбромида (5—50 *мг/л*) или тетрадецилпиридинийбромида (6—60 *мг/л*). Практич. значение могут иметь только первые два способа. Добавление Cl_2 или солей Cu не оказывает влияния на течение процесса. Часть I см. РЖХим, 1956, 44155. Л. Милованов

72407. Улучшение очистки сточных вод от промывки угля путем переоборудования отстойников. Колинг (Amélioration de l'epuration des eaux de lavage de charbon par l'aménagement des décanteurs. Kohling R.), Techn. eau, 1956, № 110, 37—45, 47 (франц.) •

Значительное улучшение процесса осаждения грубодисперсных примесей достигнуто изменением конструкции входного отверстия отстойника. СВ поступают в камеру *1*, из которой выходят через насадку *2* и наталкиваются на вогнутое препятствие *3*. Скорость СВ на выходе 1—1,5 *м/сек*. Благодаря многократному изменению направления достигается флокуляция примесей, что также улучшает осаждение.



З. Хаимский

72408. Биохимическая очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов.— (Biological treatment of aqueous refinery wastes.—), Oil in Canada, 1955, № 44, 20—24, 26 (англ.)

Обзор. М. Л.

72409. Достижения в очистке сточных вод нефтеперерабатывающих заводов.— (Recent progress in treatment of refinery waste water.—), Australas. Engr, 1956, 48, Apr., 67—70 (англ.)

При канализовании рекомендуется отделять условно чистые и бытовые СВ от производственных, содержащих нефтепродукты. Последние подвергаются отстаиванию и флотации. Рекомендуемая линейная скорость $V_н$ СВ в отстойнике 15 *мм/сек*; глубина отстойника 2,4 *м*; длина определяется по ф-ле $L = F \cdot V_н \cdot d : V_t$, где F — фактор, учитывающий турбулентность, d — глубина, V_t — скорость подъема нефтяных частиц с диам. 0,15 *мм*. В отстоенную воду нагнетается воздух под давл. 3,5 *кг/см²*. Проверялись 3 варианта: 1) 50% СВ аэрировалось и рециркулировало: 2) аэрировалась $^1/_3$ потока без рециркуляции; 3) аэрировался весь поток без рециркуляции. Наилучшим оказался 1-й вариант. Добавление 4—12 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$ и 4 *мг/л* активированной SiO_2 повысило эффект очистки с 62 до 94%. Для разрушения стойких эмульсий применяется коагулирование при pH ~ 9,5. При этом происходит понижение (*мг/л*): мутности с 300—1000 до 15—50; конц-ии грубодисперсных примесей с 30—50 до 5—20; нефтепродуктов с 10—50 до < 5; ХПК со 125 до 97. Окончательная доочистка СВ производится фильтрованием на песчаных фильтрах после добавления коагуляторов. Л. Милованов

72410. Вопросы очистки сточных вод нефтехимических заводов. Монтес, Аллен, Шоуэлл (Petrochemical waste treatment problems. Montes G. E., Allen D. L., Showell Edward B.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 4, 507—512 (англ.)

Дана характеристика работы биофильтра и окислительного пруда, принимающих СВ от произ-ва C_4H_{10}, C_3H_8, бензина, C_2H_5OH, C_2H_5Cl, полиэтилена, NH_3 и H_2SO_4. СВ характеризуются следующими показателями: pH 2—3, БПК 150, ХПК 260 *мг/л*, конц-ия (*мг/л*) SO_3^{2-} 160, SO_4^{2-} 650, Cl^- 190. При средней нагрузке биофильтра по БПК 0,9 *кг/м³* в сутки (с добавкой NH_4NO_3) без рециркуляции достигалось снижение БПК на 80%. При рециркуляции 2 : 1 БПК снижалось на 90%, при нагрузке по БПК 0,58 *кг/м³* в сутки (гидравлическая нагрузка прежняя). Т-ра СВ была 32°, что повышало биохим. активность. Очистка нейтрализованных СВ (с добавкой $NaNO_3$), зараженных бытовыми СВ, в окислительном пруду показала снижение БПК через 8 суток до 7 *мг/л* при нагрузке ~85 *кг* БПК на 1 *га* в сутки. Л. Милованов

72411. Установка для обработки кислых сточных вод нефтеперерабатывающего завода. Рисен (Sour-water stripping unit. Resen Larry), Oil and Gas J., 1956, 54, № 45, 138, 141, 143 (англ.)

Кислые СВ, содержащие сульфиды и H_2S, собирают от различных производственных процессов, отстаивают от нефти, подогревают в теплообменнике до 93°, подкисляют H_2SO_4 до pH 6,3 и направляют на колонку (диам. 0,9 *м*, высота 9,1 *м*) для удаления H_2S паром. Колонка работает при температурном перепаде 107—110°, и избыточном давл. 0,35 *кг/см²*. Производительность колонки ~600 *м³/сутки*. Расход пара ~ 1,3 *т/час*. H_2S удаляется на 95% и идет на получение S. Л. Милованов

72412. Исследования по обесфеноливанию сточных вод газовых заводов. Борковский (Badania nad odfenolowaniem wody pogazowej. Borkowski B.), Koks, smoła, gaz, 1956, 1, № 2, Biul. Inst., chem. przeróbki węgla, 7 (польск.)

Заметка об итогах исследований по обесфеноливанию СВ Варшавского газового завода. Отмечается эффективность удаления фенолов с помощью маслянистых отходов от произ-ва синтетич. волокна и отходов от произ-ва активного угля. При пропускании через СВ горячих дымовых газов отгоняется 75—85% фенолов. На удаление 1 *г* фенолов, при расходе воды 1600 *л/час*, требуется 1200—1500 *л* дымовых газов с т-рой 250—300°. К. Зарембо

72413. О способах очистки фенольных сточных вод. Григорук Н. О., Гигиена и санитария, 1956, № 7, 8—14

Возражения автора по поводу статьи В. В. Клюнкова, Ц. И. Роговской, Л. И. Шнеерсон; см. РЖХим, 1955, 12320. М. Л.

72414. Совместная биохимическая очистка бытовых и сильнощелочных сточных вод текстильного предприятия. Саутер, Олспо (Biological treatment of mixtures of highly alkaline textile-mill waste and sewage. Souther R. Hobart, Alspaugh Thos A.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, 44, № 12, P390—P395 (англ.)

Приведены результаты совместной очистки бытовых и производственных СВ от крашения индиго и сернистыми красителями, от отбеливания и др. Работа проводилась на опытной установке производительностью 475 *л/сутки*, состоявшей из смесителя, первичного и вторичного отстойников, биофильтра (отношение диаметра к высоте 1 : 3,2) и аэротенка (время аэрирования 6 час.). После адаптации на установку подавалась смесь (по об. %) 40 производственных и 60 бытовых СВ. Нагрузка по БПК, вносимая с про-

изводственными СВ, составляла 58,5%. Очистка осуществлялась по 2 схемам: 1) биофильтр — вторичный отстойник и 2) биофильтр — аэротенк. Общая нагрузка по БПК на биофильтр 0,59 *кг/м³* в сутки. Эффект очистки характеризовался следующими показателями (данные в *мг/л* соответственно для исходной СВ и СВ после биофильтра, отстойника и аэротенка): окраска 600; 300; 300; 200; $БПК_5$ 414; 200; 165; 38; грубодисперсные примеси: 102; 36; 46; 4; растворенный O_2 0; 0; 0; 2,5; pH 11,1; 9,8; 9,8; 8,3. М. Лапшин

72415. Сточные воды бродильной промышленности. Лукомский (O gospodarce ściekowej w przemysłach fermentacyjnych. Lukomski Adam), Techn. przem. spożywcz., 1956, **5**, № 7, 225—227 (польск.)

Дана характеристика СВ пивоваренной, спиртовой и фруктово-овощной перерабатывающей пром-сти. СВ пивоваренных з-дов содержат 1—1,5% экстрактивных в-в; $БПК_5 \sim 1200$ *мг/л*. СВ спирто-водочной пром-сти сильно загрязнены коллоидами, pH ~ 6, $БПК_5$ 10 000 *мг/л*. Для СВ фруктово-овощной перерабатывающей пром-сти характерна способность к быстрому загниванию. Особенно сильно загрязнены СВ от произ-ва лимонной к-ты и от ацето-бутанолового брожения, $БПК_5$ которых > 15 000 *мг/л*. С. Яворовская

72416. Очистка и использование сточных вод от производства дрожжей. Барта, Грегр (Čištění a využití odpadních vod drožďárenských. Bárta J., Grégr V.), Voda, 1956, **35**, № 5, 152—155 (чешск.)

СВ содержат: жирные к-ты, низшие спирты, альдегиды и кетоны, гемицеллюлозу, а также ионы NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^-. Для очистки СВ рекомендуется метод анаэробного брожения под действием серных бактерий типа *Desulfovibrio desulfuricans* при 30—42° и pH 5,8—7,0. Продолжительность процесса определяется конц-ией кислородных соединений S. При брожении происходит образование H_2S и уменьшение содержания органич. в-в на 60%, азотистых — на 93%, общей серы — на 85%. $БПК_5$ снижается с 5800 до 1200. Процесс осуществляется в скрубберах, заполненных кольцами Рашига. Металлич. Fe способствует образованию кислых р-ров с высокой конц-ией H_2S. При добавлении $CaSO_4$ конц-ия H_2S достигает 7%. С. Яворовская

72417. Анаэробная очистка сточных вод мясокомбинатов. Шрёпфер, Фуллен, Джонсон, Зимке, Андерсон (The anaerobic contact process as applied to packinghouse wastes. Schroepfer George J., Fullen W. J., Johnson A. S., Ziemke N. R., Anderson J. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 4, 460—486 (англ.)

Очистка сточных вод (СВ) производилась на опытной установке с пропускной способностью 32 *м³/сутки*. СВ, освобожденные от песка и жиров, поступали через сборник в камеру сбраживания (КС),— прямоугольный резервуар размерами 4,9 × 2,4 × 1,8 *м* с 2 конусообразными углублениями на дне, где СВ подогревались через теплообменник. Содержимое КС перемешивалось насосом (производительность 430 *м³/сутки*). СВ из КС поступали в газоудалитель (диам. 0,75 *м*, высота 1 *м*) каскадного типа, где поддерживалось разряжение ≥500 *мм* рт. ст., и затем в сепаратор (прямоугольный резервуар размерами 2,4 × 1,2 *мм*, высота слоя жидкости 0,9 *м*), из которого выделяющийся ил направлялся в метантенк, а жидкость — на биофильтр (диам. 2,4 *м*; высота загрузки 1,45 *м*, крупность 50—100 *мм*). Исходные СВ характеризовались следующими показателями (*мг/л*): БПК ~1600; грубодисперсные примеси 750—900; потеря при прокаливании ~1500; общий N 134—154. При 35° в КС достигнуто снижение (в %): БПК (при нагрузке 1,6—3,2 *кг/сутки* на 1 *м³* КС) ~95; грубодисперсных примесей (при нагрузке 0,96—1,76 *кг/сутки*)~90, потери при прокаливании (при нагрузке 2,1—4,2 *кг/сутки*) ~ 75. При т-ре в КС 24° снижение БПК составляло 90%. Наибольшие затруднения вызывало отделение ила в сепараторе, для преодоления которых необходимо поддерживать разряжение в газоудалителе ≥ 450 *мм* рт. ст. Выявлено влияние на степень очистки эффективности перемешивания СВ в КС и ряда других факторов. По ориентировочным подсчетам строительная стоимость установки вдвое ниже по сравнению с биофильтрами; эксплуатационные расходы несколько выше. Авторы считают метод пригодным для очистки ряда других высококонцентрированных СВ. М. Лапшин

72418. Исследования осадка бытовых сточных вод. Кокли (Research on sewage sludge carried out in the Civil Engineering Department of University College, London. Coackley P.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 1, 59—66. Discuss. 66—71 (англ.)

На основании лабор. опытов показано, что затрата электроэнергии при электроосмотич. обезвоживании осадка (О) бытовых СВ пропорциональна градиенту напряжения между электродами и конц-ии твердых частиц в О и составляет 288—326 *квт-ч* на 1 *т* удаленной из О воды. При обработке О ультразвуком эффект осаждения понижается с повышением частоты звуковых колебаний. На О с конц-ией твердых частиц > 0,9% ультразвук не оказывает воздействия. Определение протеинов в О путем гидролиза 6 н. HCl показало, что содержание их составляет 22—45% от кол-ва органич. в-ва в О, содержание протеинов в активном иле 24—50%. При аэробном разложении О разрушалось бóльшее кол-во протеина, чем при анаэробном; однако из-за длительности процесса первый способ менее экономичен. С. Конобеев

72419. Экономика, достигаемая в результате уплотнения осадков. Даст (Sludge thickening proves economical in Beaumont. Tex., sewage treatment plant. Dust Joe), Civil Engng, 1956, **26**, № 4, 68—72 (англ.)

В состав сооружений станции очистки СВ в Бьюмонте (США), с расходом СВ 113 тыс. *м³* в сутки, входят: детритор, первичные отстойники, первичные и вторичные биофильтры, вторичные отстойники, метантенки и радиальные уплотнители (У) осадков диам. 15,25 *м*, оборудованные скребковыми устройствами. Осадок из первичных и вторичных отстойников сначала подается в У, а затем перекачивается в метантенки. За 6 месяцев эксплуатации влажность уплотненного осадка составляла в среднем 91,3% (вместо проектируемой 92,5%). Предусмотренное уплотнение осадков перед подачей в метантенки дало экономию в строительной стоимости станции в 175 000 долларов. Уплотнение осадков не оказало вредного влияния на работу других сооружений. О. Болотина

72420 П. Установка для катионитного умягчения воды. Парселл, Батлер (Water softening apparatus. Purcell Howard F., Butler Earl K.) [The Dayton Pump and Manufacturing Co.]. Канад. пат. 512487, 3.05.55

Установка состоит из резервуара, имеющего 2 отсека и снабженного системой трубопроводов с многоходовым краном, позволяющим производить все необходимые операции по умягчению воды и регенерации катионита. А. Смирнов

72421 П. Приспособление для отстаивания сточных вод. Колб (Settling device. Kolb John P.). [The Door Co.]. Канад. пат. 513268, 31.05.55

Радиальный отстойник с центральной подачей и верхним периферийным отводом осветленных СВ

и удалением осадка в нижней центральной части имеет 2 вращающиеся на одной оси рамы. Верхняя рама с более длинным выносом плеча соединена со скребками, вращающимися по периферийной части дна отстойника. Нижняя рама имеет более короткий вынос плеча и соединена со скребками центрального участка отстойника. Оси вращения первой и второй рамы имеют подшипниковые упоры. Нижняя рама имеет устройство для ее частичного подъема в случае перегрузки центральных скребков. Рамы имеют независимые приводы: верхняя — от мотора на периферийной стенке отстойника, нижняя — от мотора в центральной опорной части рамы. Независимость приводов позволяет выравнивать линейные скорости движения периферийных и центральных скребков.
С. Конобеев

72422 П. Обесфеноливание промышленных сточных вод (Verfahren zur Entphenolung von Industrieabwassern). [Metall Ges. A.-G.]. Пат. ФРГ 939268, 16.02.56

Обесфеноливание производится путем экстракции низкокипящим р-рителем (напр., бутилацетатом) в 2 ступени. В 1-й ступени применяется 10—20%-ный избыток экстрагента, регенерация которого осуществляется отгонкой; при этом извлекается основное кол-во фенолов (85—88%). Во 2-й ступени экстракция осуществляется 100—300%-ным избытком экстрагента, регенерация которого производится обработкой 5—10%-ным NaOH с извлечением фенола в виде фенолята Na; остаточная конц-ия фенола в СВ после 2-й ступени 0,05—0,27% от исходного. Часть насыщ. экстрагента из 2-й ступени используется в качестве экстрагента в 1-й ступени. Регенерированный путем дистилляции экстрагент из 1-й ступени направляется для использования во 2-ую ступень. О. Мартынова

72423 П. Метантенк. Уокер (Digester. Walker James Donald). [Walker Process Equipment Inc.]. Пат. США, 2720489, 11.10.55

Предложена конструкция метантенка, представляющего собой резервуар с верхней зоной свободной циркуляции и образования газа и имеющего выпускную трубу с устройством для поддержания необходимого уровня жидкости. Резервуар имеет перегородку, отделяющую его нижнюю зону, где происходит отстаивание твердых в-в. Осветленная жидкость отбирается с помощью выпускной трубы, расположенной под жидкостью значительно выше уровня, разграничивающего зону сбраживания и отстаивания. С. Конобеев

См. также: Анализ: NO_2^- и NO_3^- 71938. Св-ва примесей: золи гуминовых к-т 72491; произведение растворимости $Cr(OH)_3$ 71105; коллоидные органич. в-ва природных вод 71427. Распределение к-т, спиртов, фенолов, аминов и кетонов между водой и C_6H_6 71090. Иониты; обзор 72886—72888; ур-ния движения фронта 71295; константы изотермы обмена анионов 71297; влияние на обменную емкость строения ионов 71296; мембраны 71292, 71293; редокситы 71294; синтез анионитов 72925. Водоемы: закономерности распространения примесей в подземных водах 71435.

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

72424. О лигнитах. Караваев Н. М., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 1, 13—22

На основе изучения структуры лигнитов высказаны соображения о путях их образования. В результате биогеннных процессов в анаэробных или в аэробных условиях происходит синтез гуминовых в-в из очень активных более простых в-в, образовавшихся при распаде растительных остатков. Лигнит нужно считать образованием, в котором произошло замещение в структуре древесины одного органич. материала другим. Н. Гаврилов

72425. Промышленные исследования и усовершенствования в области переработки каменного угля. Роз, Гарви (Industry research and development for bituminous coal. Rose Harold J., Garvey James R.), Mining Engng, 1957, 9, № 2, 259—262 (англ.)

Сообщаются данные о перспективах развития угольной пром-сти США, организации исследований по каменному углю и расходах на эти работы в области добычи, обогащения, хранения и транспорта, сжигания, коксования, газификации и гидрогенизации. Намечены главные направления исследований, причем выдвинуто ~ 200 исследовательских тем.
А. Шахов

72426. Оценка углей для промышленного использования. Исследование свойств и характеристика австрийских углей. Браун (Assessment of coals for industrial use: some current investigations into the properties and characterization of Australian coals. Brown H. R.), J. Inst. Fuel., 1957, 30, № 194, 137—155. Discuss., 155—159, 163 (англ.)

В Австралии ежегодно добывается 14 млн. *т* каменного и 40 млн. *т* бурого угля и лигнита. Организованная в 1948 г. в Сиднее угольная исследовательская организация провела исследование по классификации и нахождению способов наиболее эффективного использования местных углей. Было проведено изучение петрографич. ингредиентов, горения и пластич. свойств углей. Применялся термогравитационный анализ, обеспечивающий возможность измерять скорость разложения угля в зависимости от т-ры. Для определения пластич. свойств угля применялась комбинированная методика с использованием пластометра Гизелера и петрографии. Проводилось определение выхода смол и другие анализы. У. Андрес

72427. Сравнительная оценка бурых углей Виктории (Австралия). Инглс (Relative rank of Victorian brown coals. Ingles O. G.), Ausral. J. Appl. Sci., 1957, 8, № 1, 62—70 (англ.)

Произведена статистич. обработка имеющихся результатов анализов бурых углей Виктории. Обнаружена зависимость между содержанием влаги в углях (от 45 до 70%) и содержанием углерода и величиной теплоты сгорания, выражаемая ур-ниями: $C = 75{,}7—0{,}134\ M$ и $Q = 7110—10{,}6\ M$, где C и Q — содержание углерода и теплота сгорания, рассчитанные на чистое угольное в-во, а M — рабочая влажность. А. Шахов

72428. Полный анализ бурых углей Виктории (Австралия). Касаменто, Инглс (Summative analysis of several Victorian brown coals. Casamento P., Ingles O. G.), Austral. J. Appl. Sci., 1957, 8, № 1, 55—61 (англ.)

В 12 пробах бурых углей Виктории определены по Британским стандартам зольность, содержание C, H, N, общей и сульфатной S и выполнено прямое определение O по модифицированному методу Спунера. Даны рекомендации о внесении поправок на содержание сульфатов и хлоридов в минер. части.
А. Шахов

72429. Перспективы производства химических продуктов и жидкого топлива из угля в Австралии. Филлипс, Ропер, Бьюкенен (Possibilities of a coal-based chemical and liquid fuel industry. Phillips D. W., Roper G. H., Buchanan R. H.), Chem. Ind. and Engng, 1956, 8, № 2, 24—31 (англ.)

Указывается, что из методов термич. переработки топлив наиболее экономичным в условиях Австралии для получения жидкого топлива и хим. продуктов будет полукоксование в псевдоожиженном слое. Отмечается целесообразность постройки по меньшей мере 4 з-дов с общим потреблением угля в 10,5 млн. *т* в год. На базе переработки смолы можно будет получать 1 млн. *т* жидкого топлива и хим. продуктов.

С. Гордон

72430. **Проблема бытового топлива в Индии и ее разрешение путем полукоксования.** (The problem of domestic fuel and its solution through low temperature carbonisation.—), Proc. 43 Induan Sci. Congr. Assoc. Part 2. Calcutta, 1956, 69—84 (англ.)

Подробное освещение проблемы топлива в Индии. Приведены данные о запасах углей и их характеристика. Рассмотрены основные методы низкотемпературной карбонизации углей, применяемые в различных странах, с изложением условий процесса, выходов продуктов и пр. Описаны результаты полукоксования на опытном з-де в Хайдерабаде некоксующихся углей производительностью 25 *т/сутки*. Автор считает необходимой для сохранения лесных запасов Индии и развития хим. пром-сти постройку 5—6 полукоксовых з-дов на базе различных месторождений с полной переработкой смолы и газа, с выдачей в качестве бытового топлива ~ 2 млн. *т* полукокса и расширением произ-ва в ближайшие 10—15 лет до 20 млн. *т*.

С. Гордон

72431. **Использование низкосортного угля. Ватанабэ** (低品位炭利用の經濟的考察. 渡邊扶), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, 34, № 340, 452—474 (японск.; рез. англ.)

Общее кол-во низкосортных углей в Японии в 1953 г. составляло ~20 млн. *т* (отходы, уголь с низкой теплотворностью, мелочь). Эти угли использовались в ограниченных масштабах для получения электроэнергии, произ-ва брикетов и т. д. Автор приводит примеры использования этих углей в больших кол-вах и повышения их качества путём применения прогрессивной технологии. Напр., при использовании некондиционного угля для автоматич. топки котла мощностью 20 *т* в сутки достигается экономия 35 млн. иен в год. Рассмотрена проблема использования золы, улавливаемой из отходящих газов, для произ-ва цемента.

Э. Тукачинская

72432. **Уголь и химия. Менковский М. А.,** Сб. научн. работ Моск. горн. ин-та, 1957, вып. 1, 5—13

72433. **Химическая переработка угля японского месторождения Дзёбан. Ватанабэ** (常磐炭の化學的利用. 渡邊扶), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, **35**, № 349, 310—320 (японск.; рез. англ.)

Некоксующийся бурый уголь указанного месторождения используется в качестве топлива, идет на брикетирование, применяется для получения синтез-газа в печи Копперса — Тотцека, угольная мелочь также поступает на газификацию. Перечисленные области применения бурого угля описаны автором. Рассмотрены возможности произ-ва городского или синтез-газа из низкосортных углей в печах Лурги под высоким давлением. Изложен и рассмотрен с точки зрения экономич. целесообразности проект транспортировки газа под высоким давлением из Тайра в Токио (разработан Комитетом по использованию низкосортных углей месторождения Дзёбан).

Э. Тукачинская

72434. **Химическое строение и свойства угля. VII. Упругие свойства угля. Схёйер, Дейкстра, Кревелен** (Chemical structure and properties of coal. VII. Elastic constants. Schuyer J., Dijkstra H., Krevelen D. W. van), Fuel., 1954, 33, № 4, 409—418 (англ.)

Определены скорости распространения звуковых волн. (2 *Мгц*) при 20° в ряде витренов разных стадий углефикации. На основании полученных данных рассчитаны константы упругих свойств. Упругие свойства анизотропного угля описываются пятью независимыми константами; для изотропного угля достаточно двух констант. Подвергнута критике работа Иноуэ с сотрудниками (Colloid Sci., 1951 6, 190), исследовавшего физ.-мех. свойства высокозольных углей. Авторы считают, что объектом исследования должны быть угли с миним. зольностью. Части I—VI см. РЖХим, 1957, 61395.

Э. Тукачинская

72435. **Дискуссия по статье Схёйер, Дейкстра, Кревелен «Упругие свойства угля». Иноуэ; ответ авторов** (Elastic constants of coal by Schuyer J. Dijkstra H., Krevelen D. W., Jnouye Katsuya. Authors reply), Fuel, 1955, 34, № 2, 248—252 (англ.)

Иноуэ защищает положения, изложенные в его работе 1951 г. (см. пред. реф.). Ответ авторов. Возражения Иноуэ касаются, в основном расхождений в значениях модуля Юнга, определенных разными способами. Иноуэ работал с углями, характеризующимися высоким содержанием минер. в-в и, вероятно, содержащими минер. частицы; Кревелен и др. вели работу с низкозольными углями. Поэтому вряд ли можно экстраполировать к значению зольности, равному нулю, как это делает Иноуэ. Авторы отстаивают акустич. метод определения модуля Юнга, считая, что он даёт точные и воспроизводимые результаты.

Э. Тукачинская

72436. **Образование бензола при термической переработке угля. Хук** (Bildung des Benzols bei der thermischen Behandlung der Kohle. Huck Georg), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 3-4, 51—54 (нем.)

Приведены опыты экстрагирования каменных углей этилендиамином и перегонки их при т-ре до 300° и давл. 1 *мм* и показано отсутствие в экстракте и отгоне бензола (I). Рассмотрен состав ароматики, получающейся при термич. переработке углей (выход I на 1 *т* угля при т-рах до 600° ~ 0,4 *кг*, а при т-рах до 1000° ~ 6 *кг*) и высказано предположение, что образование I идет не только за счет разложения фенолов, но и за счет превращения парафинов и нафтенов.

Н. Гаврилов

72437. **Влияние влажности воздуха на окисление и влагопоглощение углей района Цвиккау-Эльснитц. Мигдальский** (Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Kohlenoxydation und die Wasseraufnahmefähigkeit einiger Kohlen des Zwickau-Oelsnitzer Reviers. Migdalski H.), Bergbautechnik, 1957, 7, № 1, 3—12 (нем.; рез. русск., англ.)

При исследовании ряда образцов каменных углей установить закономерность между влагопоглощением и склонностью к самовозгоранию не удалось. При смачивании углей кол-во поглощенной влаги колебалось от 1 до 8 вес.% на сухое топливо. Предложена ф-ла для определения скорости испарения влаги и влагопоглощения исследованных углей.

Г. Стельмах

72438. **Изучение гуминовых кислот лигнитов. III. Нитрогуминовые кислоты. Хигути, Цуюгути, Асакава** (亜炭フミン酸の研究 III. ニトロフミン酸について. 樋口耕三, 露口亭夫, 浅川一雄), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1955, 34, № 343, 645—653 (японск.; рез. англ.)

Для получения нитрогуминовой к-ты (I) 3 *г* гуминовой к-ты лигнита обрабатывают 22,5 *мл* 5—20%-ной HNO_3 в течение 1—4 час. при 60—70°, экстрагируют ацетоном и коагулируют эфиром. Авторами предложена ф-ла I; высказано предположение о том, что действие HNO_3 на гуминовую к-ту сводится, в основном, к окислению, помимо гидролиза. Наблюдается об-

XUM

разование HCN и NH_3 в результате р-ции с участием фенольных радикалов молекул гуминовой к-ты. Сделана попытка метилировать I с помощью CH_2N_2, который присоединяется в некотором кол-ве (по-видимому, в местах двойных С-связей). Часть II, см. РЖХим, 1956, 40565. Э. Тукачинская

72439. Некоторые новые данные о диктионемовом сланце. Сийрде А. К. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1956, А, № 73, 3—22

Исследованы хим. свойства диктионемового глинистого сланца месторождений Пальдиски и Маарду, оказавшегося существенно отличными от горючего сланца-кукерсита, что объясняется различием условий образований этих сланцев. Термич. распад начинается при более высокой т-ре, чем у кукерсита. Изучен ход процесса разложения при нагреве до различных т-р и влияние времени прогревания на выход смолы. Установлено, что минер. масса диктионемового сланца не оказывает заметного влияния на выход продуктов термич. разложения. Н. Гаврилов

72440. Влияние хлористого натрия на процесс пептизации гумусовых веществ торфа и бурого угля. Натансон Э. М., Некряч Е. Ф., Козачек Н. Н. В кн.: Борьба с фильтрацией воды в лёссовых грунтах. Киев, Изд во АН УССР, 1954, 86—92; Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 6, 914—918

Исследовалось влияние предварительной обработки торфа и бурого угля р-рами NaCl на процесс пептизации гумусовых в-в в присутствии NaOH с целью снижения расхода последнего. Показано, что такая обработка дает значительную экономию NaOH, применяемого при получении щел. гуматов (ЩГ). При этом происходит образование ЩГ в твердой фазе. Избыток NaCl, препятствующий пептизации ЩГ и коагулирующий их, удаляется промывкой водою и полученные ЩГ пептизируются сравнительно легко в присутствии небольшого кол-ва NaOH. Б. Энглин

72441. К вопросу об агрегативной устойчивости золей гуминовых кислот. Менковский М. А., Петровская Л. В. Сб. науч. работ Моск. горн. ин-та, 1957, вып. 1, 23—28

В результате исследования устойчивости 3 золей гуминовых к-т, приготовленных путем обработки 5 *г* угля 500 *мл* р-ра 0,1 н. NaOH (1-й и 2-й золи) и смесью спирта с бензолом (3-й золь) установлено, что их спектры поглощения имеют одинаковый характер со спектром поглощения гуматов Na. Кривые зависимости оптич. плотности от длины волны указывают на различие структур полученных золей. Золи коагулируют под влиянием различных электролитов, причем валентность коагулирующего иона существенно влияет на величину порога коагуляции. Авторами делается вывод о возможности ионной стабилизации мицелл гуминовых к-т. У. Андрес

72442. Исследования зависимости содержания воско-битумных веществ в торфе от его растительного состава и степени разложения. Люблинер-Мяновская, Квятковский (Badania nad zależnością zawartości substancji woskowo-bitumicznych w torfie od jego składu roślinnego i stopnia rozkładu. Lubliner-Mianowska Karolina, Kwiatkowski Aleksander), Zesz. nauk. Politechn. Gdańskiej, № 1, Chemie, 1955, № 1, 5—24 (польск.; рез. русск., англ.)

При анализах 118 проб торфа (Т) из большого кол-ва залежей растительный состав и степень разложения определяли микроскопически, а содержание воско-битумных в-в (ВБВ) — путем 8 часовой экстракции смесью бензола и спирта (7 + 3) предварительно просушенных проб Т. Показано, что кол-во ВБВ зависит главным образом от растительного состава Т, варьируя от 3,8 до 14,85%. Влияние степени разложения на содержание ВБВ сказывается лишь в случае Т, весьма однородных по растительному составу. J. Młodecka

72443. Приложение хроматографического метода к исследованию битума сапропеля. Осипенко Ф. Г., Шалюта А. Д., Уч. зап. Белорус. ун-та, 1956, вып. 29, 257—265

При хроматографировании на Al_2O_3 и силикагеле части битума, растворимой в петр. эфире, и вымывании адсорбентов последовательно петр. эфиром, CCl_4, C_6H_6, этилацетатом и C_2H_5OH получены элюаты, в которых качественно показано присутствие углеводородов, сложных эфиров, спиртов и кислот. Б. Энглин

72444. Возгорание отложений угольной пыли. Ольпинский, Милковский (Tlenie osadów połu węglowego. Warunki rozwoju i hamowania. Olpiński Wojciech, Miłkowski Władysław), Prace Główn. inst. górn., 1956, A, № 184, 20 (польск.; рез. русск., англ., франц.)

С целью определения скорости распространения возгорания (тления) отложений угольной пыли (УП) в различных условиях, а также разработки практич. мероприятий по борьбе с возгораниями ее, были проведены в лабор. и укрупненном масштабах исследования с образцами УП с различной степенью измельчения, взятыми из 9 шахт. Показано, что скорость перемещения очага горения (ПО) в слое УП пропорциональна скорости течения воздуха над слоем, причем она выше в направлении против движения воздушного потока и ниже по направлению этого потока; при скорости потока 0,5 *м/сек* и содержании в УП 85% зерен меньше 75 μ, ПО не превышает 0,2 *см/мин* для каменных углей и 1,2 *см/мин* для бурых углей. Приведена диаграмма зависимости ПО от сорта углей и степени их измельчения. Опыты с добавкой минер. пыли показали, что очаг горения перестает двигаться при содержании негорючих компонентов в каменноугольной пыли в кол-ве 60% и в буроугольной 80%. Найдены зависимости между влагосодержанием УП и ПО в ее слое; показано, что увлажнение пыли до 20% увеличивает ПО. Из 42 испытанных противопожарных средств (увлажнителей) наиболее эффективным оказался препарат «мофурит», основным компонентом которого является сульфитный щелок. К. З.

72445. Обогащение углей. Левин Е. Б., Кокс и химия, 1956, № 6, 16—20

Обзор докладов по методам обогащения и промышленному обогатительному оборудованию в ФРГ, Англии, Франции, США — по материалам второй международной конференции обогатителей. Для обогащения угольных шламов во Франции в качестве реагента употребляется тяжелый ксиленол (250—300 *г/т* сухого шлама), а также керосин или газойль как реагент-собиратель (60 *г/т*). На проволочных ситах, подвергаемых вибрации ударами шариков, успешно выделяется класс 0—10 *мм* при влажности 5—7%. Рассматривается принцип работы грохота с дугообразно расположенными колосниками; дается конструкция золотников беспоршневых отсадочных машин, наиболее широко применяемых на современных обогатительных фабриках. И. Марьясин

72446. Исследования по обогатимости углей и обогащению в Индии. Нанди (Studies related to coal washability and washing in India. Nandi H. N.), Indian Mining J., 1956, 4, № 9, 8—10 (англ.)

Рассмотрены факторы, определяющие необходимость обогащения индийских углей, и своеобразие последних в этом отношении. Дано краткое изложение основ обогащения угля, а также изучения его обогатимости и строительства углеобогатительных ф-к в Индии. Сообщаются данные об углеобогатительных

установках в Зап. Бокаро и Ямадоба производительностью, соответственно, 135 и 300 *т* в час. А. Шахов

72447. **Номограмма для определения расхода энергетического топлива на брикетирование. Рамлер, Глёкнер** (Nomogramme für den Feuerkohlenbedarf je Tonne Briketts. Rammler Erich, Glöckner Erich), Freiberger Forschungsh., 1955, A, № 44, 5—15 (нем.)

Выводится ф-ла для расхода энергетич. топлива на брикетирование в зависимости от влажности брикетируемого угля и брикетов, потерь угля, потерь пара, энтальпии пара, к. п. д. котла и теплоты сгорания энергетич. топлива. Пользование ф-лой облегчается при помощи двух номограмм. В. Загребельная

72448. **Термическое разложение сырого торфа при сушке перегретым паром. Вилнис** (Jélkudras termiskā sadalīšanās, žavējot ar pārkarsētu ūdens traiku zem spiediena. Vilnis R.), Latv. PSR zinātņu Akad. vestis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 2, 111—126 (лат., рез. русск.)

На лабор. установке проведены опыты сушки сырого торфа перегретым паром. С увеличением т-ры от 150 до 250° кол-во выделившихся неконденсирующихся газов достигало 4,5—7% от органич. массы. Процесс сушки шел неравномерно и имел 2 максимума —в начальный период и при снижении влажности торфа до 70—50%. Повышение т-ры теплоносителя до 350° сокращало время сушки, существенно не влияя на выход продуктов разложения. В газах разложения содержалось 50—80% CO_2 и 3—25% H_2. У. Андрес

72449. **Автоматизация дозирования компонентов угольной шихты. Гусев А. П., Дурышин Г. К.,** Кокс и химия, 1956, № 5, 9—12

Схема автоматич. дозирования основана на принципе взвешивания на коромысловых весах компонентов шихты в потоке с постоянной скоростью движения, так как скорость движения ленты — величина постоянная для данного питателя. При осуществленной автоматизации результаты дозирования фиксируются на шкале регистрирующего прибора с точностью ±50 *г*. Приводится краткое описание схемы установки; внедрение последней повышает производительность, улучшает условия труда и обеспечивает большую равномерность качества кокса. Н. Лапидес

72450. **Кокс из некоксующихся углей. Барбу, Штефэнеску** (Cocs din cărbuni necocsificabili. (II). Influența diferiților factori asupra rezistenței cocsului în două trepte. Barbu I., Stefănescu I.), Rev. minelor, 1955, 6, № 10, 338—341 (рум.; рез. русск.)

Исследуется получение кокса из некоксующихся углей путем их предварительного полукоксования, брикетирования полукокса с нефтяным связующим и коксования брикетов. Для шихты, составленной из полукоксового порошка и нефтяного связующего, исследуется влияние ряда факторов: ситового состава, давления прессования, природы связующего, свойств угля, т-ры коксования. Сообщение I см. РЖГеол, 1956, 5759. В. Загребельная

72451. **Качество кокса и его применение. Итон, Берден** (Coke quality and appliance performance. Eaton F. J., Burden F. A.), Gas. World, 1956, 143, № 3739, 840—845 (англ.)

Качество кокса для отопительных печей оценивается пятью показателями: размером кусков, содержанием золы, реакционной способностью, влажностью и объемным весом. Указываются средние пределы колебаний различных показателей для коксов с разных з-дов. Отмечаются требования по коксу, идущему на отопление бойлеров. Н. Гаврилов

72452. **Мелкозернистый кокс и изыскание путей его использования.** (Growth of fluid coke production spurs utilization research.—), World Petrol, 1955, 26, № 4, 62—63 (англ.)

Освещен вопрос о произ-ве и направлениях использования мелкозернистого кокса (МК) в США. МК состоит из прочных на истирание частиц округлой формы с размерами, колеблющимися в относительно узких пределах (класс — 35 меш. + 200 меш составляет ~85%; 5% — фракций + 8 меш). МК содержит серы ~ 6%, летучих ~ 3,8%; теплотворность ~7950 *ккал/кг*. Указано на возможность применения МК для произ-ва CaC_2, фосфора, CCl_4, использования его в качестве компонента шихт коксовых з-дов взамен углей с низким содержанием летучих. Рассмотрена технология использования МК в качестве топлива во вращающихся печах цементной пром-сти. Выработка МК 2-х з-дов составляет 350 *т* в сутки. Д. Цикарев

72453. **Новая технологическая схема переработки смолы. Гофтман М. В., Харлампович Г. Д.,** Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69. 5—13

Новая схема особенно рациональна для получения чистых хим. продуктов. Обезвоженная смола перегоняется в трубчатой печи с получением пека и суммарного дистиллата, который подвергается обработке для удаления фенолов и оснований в системе моечных аппаратов непрерывного действия. Нейтр. суммарный (С) дистиллат, С фенолы и С основания подвергаются раздельной четкой ректификации (Р). Предел отбора С дистиллата и отдельных фракций может варьироваться. Благодаря значительному уменьшению кол-ва азеотропных смесей улучшается четкость Р. Удаление перед Р пека значительно повышает эффективность использования ректификационного оборудования. Получение необходимых продуктов облегчается сосредоточением их в одной фракции, из которой их легко извлечь селективной промывкой. В. З.

72454. **Исследование смолы полукоксования. V. Физико-химические константы компонентов среднего масла. Фусидзаки, Огава, Камада. VI. Разделение и анализ среднего масла адсорбционным методом. Фусидзаки, Огава, Кубо,** 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1953, 32, № 317, 511—513, 513—516 (японск.; рез. англ.)

V. Изучены компоненты фракции смолы полукоксования 200—300°, полученной из среднего масла. Содержание к-т, оснований и олефинов определено посредством кислотной и щел. обработки. Для компонентов нейтр. масла, не поглощенных при этой обработке, применен кольцевой анализ. Получены следующие данные по распределению этих компонентов при 200 и 300° соответственно (в %): к-т 43—38, оснований 12—4, олефинов 19—9, ароматич. циклов 10—13, нафтеновых циклов 7—3, парафиновых цепей 18—13.

VI. Анализ нейтр. фракции (208—216,5°) среднего масла проведен методом хроматографич. адсорбции на колонке с силикагелем. Разделение компонентов фракции среднего масла осуществляется труднее, чем у легкой фракции; по-видимому, эта фракция состоит из ароматич. и нафтеновых углеводородов; выделено также небольшое кол-во кристаллич. нафталина. Часть IV см. РЖХим, 1957, 45416. Э. Тукачинская

72455. **Определение нафталина и бензола в газе коксовых печей. Моулсон** (The determination of naphthalene and benzole in coke-oven gas. Moulson I.), Gas. World, 1957, 145, № 3785, 54—56, 58, 60 (англ.)

Приведены английские нормы допустимого содержания нафталина (I) в газе коксовых печей и детально рассматриваются пикратный метод определения содержания I в газе. Даны результаты опытов по изучению диссоциации пикрата I, эффективности абсорбционного улавливания I и р-ции на определение со-

ХИМ

держания индена. Описан криоскопич. метод определения содержания бензола в газе коксовых печей.
Б. Богаевский

72456. Применение фаолитовых изделий в сульфатных цехах. Соколов Б. М., Кокс и Химия, 1957, № 4, 34—37.

Освещен опыт замены металлич. коммуникаций для маточного р-ра в сульфатных цехах Губахинского коксохим. з-да изделиями из кислотоупорной пластмассы — фаолита (Ф). Высокая стоимость Ф компенсируется длительностью работы коммуникаций. Трубы из Ф стоят без замены с 1952 г. Отмечается преимущество примененной на з-де системы циркуляции маточного р-ра с двумя последовательно соединенными кастрюлями.
М. Липец

72457. О химическом составе каменноугольного пека. Чистяков А. Н., Кокс и химия, 1957, № 2, 37—41

Обзор. В результате исследований, проведенных в ФРГ, Японии и других странах, хим. состава каменноугольного пека до настоящего времени идентифицировано 55 индивидуальных соединений, структурные ф-лы которых приводятся. Доказано присутствие в пеке 30 ароматич., 23 гетероциклич. углеводородов и 2 соединений фенольного типа. Различными исследователями для идентификации использованы ректификация на мощных ректификационных колоннах с применением глубокого вакуума, а также метод ступенчатой селективности экстракции. Декалиновый и ксилольный экстракт состоят преимущественно из четырех и пятикольчатых ароматич. систем с мол. в. 240—280, пиридиновый экстракт из шести- и семикольчатых соединений с мол. в. 360.
Н. Гаврилов

72458. Использование пека I. Окисление пека, полученного при ректификации сырых фенолов. Накамура, Сайто (ピッチの利用に關する研究. 第1報. タール酸ピッチの分解處理について。中村儀郎，齊藤實), 岩手大學工學部研究報告, Иватэ дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Technol. Iwate Univ., 1953, № 5-6, 21—30 (японск.; рез. англ.)

Указанный пек окислялся азотной к-той, щел. р-ром перманганата, кислородом в условиях высоких давлений в щел. среде или перекисью водорода в щел. среде. О ходе р-ции для каждого из перечисленных способов окисления судили по выходам продуктов окисления. Для установления оптимальных условий получения бензолполикарбоновых к-т необходимо дальнейшее исследование процесса окисления кислородом при высоком давлении в щел. среде. При всех способах окисления из полученных продуктов была выделена бензойная к-та, из чего авторы делают вывод о наличии в указанном пеке конденсированных карбоциклич. структур, образовавшихся в результате дегидратации фенольных ОН-групп.
Э. Тукачинская

72459. Современные коксохимические заводы. Гольмер (Neuzeitliche Kokereianlagen. Gollmer Walter), Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch., 1957, 10, № 6, 69—71 (нем.)

Освещается состояние произ-ва кокса в ФРГ. В связи с ростом выплавки чугуна с 12 млн. *т* в 1950 г до 23,3 млн. *т* в 1956 г. выработка кокса выросла с 27,3 млн. *т* в 1950 г. до 43,4 млн. *т* в 1956 г. Прирост в выработке кокса обеспечивался главным образом за счет строительства новых и расширения старых з-дов. Рассмотрены вопросы организации произ-ва на коксохим. з-де.
И. Марьясин

72460. Отклики на статью Р. З. Лернера «Об изменении компоновки коксового цеха для значительного увеличения числа печей в батарее». Симачев Л. В., Пелещук М. И., Гехтман Д. Я., Шпейер Н. А., Пряхин Л. Г., Герасимов В. И., Черняк Д. А., Кокс и химия, 1957, № 1, 35—37

Учитывая значительное увеличение производительности при осуществлении строительства батарей с большим кол-вом печей и необоснованность возражений С. Г. Гребштейна против предложенной Р. З. Лернером компоновки коксового цеха, авторы признают этот вопрос актуальным и подлежащим немедленному разрешению. См. РЖХим, 1956, 59094.
Н. Гаврилов

72461. Оценка равномерности обогрева коксовых печей и качества кокса методом фотографирования. Быков А. Н., Кокс и химия, 1957, № 1, 23—29

Проверена методика оценки равномерности обогрева коксовых печей и качества кокса по крупности методом фотографирования разрезов коксового пирога во время его выдачи. Приведены анализы 193 фотоснимков для печей ПВР-51 и ПК-45. Сравнение кол-ва трещин и кусков кокса по зонам даёт представление о равномерности обогрева по высоте и длине камеры.
Г. Стельмах

72462. Снижение сопротивления отопительной системы на коксовых печах ПК-49. Липкин Д. С., Буханец П. С., Потапов В. И., Кокс и химия, 1957, № 3, 30—33

Большое сопротивление отопительной системы печей ПК-49 обусловлено уменьшением сечения косых ходов, наличием верхних регистров в горизонтальных каналах и неправильной калибровкой колосниковой решетки подовых каналов. За последние годы в результате понижения теплоты сгорания доменного газа до 810—860 *ккал/м*^{3}, а также увеличения сопротивления насадки регенераторов уменьшился резерв тяги на коксовых печах. Открытие верхних регистров в горизонтальных и переходных каналах, а также уменьшение размера нижних регистров понизило сопротивление отопительной системы коксовых печей и улучшило прогрев верхней части пирога. Возможности снижения сопротивления в отопительной системе печей ПК-49 ограничиваются неправильной калибровкой колосниковой решетки.
В. Загребельная

72463. Пути увеличения эффективности рециркуляции через корнюры. Цыпин А. З., Кокс и химия, 1957, № 3, 16—21

Рециркуляция (Р) продуктов горения через корнюры коксовых печей осуществляется с помощью спец. эжекторов за счет энергии давления коксового газа; предлагается использовать давление пара для эжекции продуктов горения. Эжектор (Э) состоит из диффузора и смесительной камеры; конструкция Э позволяет использовать для Р только давление пара, давление пара и газа одновременно и только давление газа. Расход пара на батарею из 45 печей составляет 1 *т/час*, т-ра парогазовой смеси перед корнюром снижается до 230—240°. Для достижения 33—35% Р в распределительных паропроводах поддерживается давл. 1,5—1,7 *ат* при диаметре сопла 4 *мм*. Для снижения расхода пара при комбинированной работе Э следует уменьшить диаметр отверстия сопла до 3—3,5 *мм* не допуская снижения давления пара ниже 1,0—1,3 *ат*. Применение Р повышает равномерность обогрева коксовых печей по высоте и улучшает качество кокса.
В. Загребельная

72464. Деструктивная гидрогенизация некоторых индивидуальных фенолов. Калечиц И. В., Салимгареева Ф. Г., Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 4, 12—25

Подвергнуты деструктивной гидрогенизации индивидуальные фенолы (Ф), моделирующие возможные структуры высших Ф первичной смолы: β-нафтол, тимол, *n*-фенилфенол и *n*-бензилфенол, а для сравнения поведения при восстановлении высших и низших Ф проведены опыты гидрирования фенола и крезола; в качестве катализатора использовался промышленный Fe-катализатор. Показано, что для многокольча-

тых Ф более характерны процессы восстановления, приводящие к образованию углеводородов. Образование низких Ф идет, в основном, за счет расщепления алифатич. С—С связей; интенсивность расщепления С—С связи в зависимости от ее положения относительно группы ОН, рассмотренная на примере трех крезолов, увеличивается в ряду *м*-, *о*-, *п*-крезол. Анализ нейтр. части гидрогенизатов показал отсутствие спиртов и наличие заметных кол-в парафиновых углеводородов. Е. Мильвицкая

72465. **Экстрагирование дегтя из фушунского сланца с применением спирто-водного растворителя. Чжу Хун** (以乙醇水溶液爲溶劑精制撫順頁岩粗輕油．朱泓), 燃料學報, Жаньляо сюэбао, Acta focalia sinica, 1956, 1, № 2, 148—151 (кит.)

Предлагается метод селективной очистки сланцевого дегтя с применением в качестве р-рителя 80% (по объему) р-ра этилового спирта в воде, с последующей обработкой 75%-ной H_2SO_4; очистка ведется при 20°, объемное соотношение между р-рителем и дегтем равно 4 : 1. Выход дизельного топлива составляет 75—78 об.%, цвет его золотисто-желтый или желтый, d_4^{20} 0,817—0,822. При отстаивании в течение 2 месяцев осадкообразования не обнаружено. А. Зоннтаг

72466. **Коксование угольных шихт, подготовленных методом избирательного дробления. Лазовский И. М., Фельдбрин М. Г., Грязнов Н. С.**, Кокс и химия, 1957, № 4, 8—12

Испытано 7 технологич. схем избирательного дробления (ИД) производственной шихты из кузнецких углей. Показано, что с помощью метода ИД можно повысить прочность кокса по остатку в барабане на 10—12 *кг* и увеличить содержание класса 80—60 *мм* в металлургич. коксе на 3—7%. М. Липец

72467. **Газовая промышленность в главных странах Западной Европы. Ваккелли** (L'industria del gas nei principali paesi dell' Aurora Occidentale. Vacchelli Pier Luigi), Rivoluzione industr., 1957, 5, № 49. 46—53 (итал.)

72468. **Газификация донецких антрацитов на водяной газ. Полубояринов Г. Н.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 97—111

Приведены показатели опытов, проведенных на газогенераторах водяного газа по газификации антрацитов марок АГ и АК Чистяковского и Несветаевского месторождений. Путем увеличения интенсивности воздушного дутья достигнуто повышение интенсивности газификации до 560—590 *нм³/м²·час*. Перевод газогенераторов с 4-мин. цикла на 3-мин. позволил увеличить производительность агрегата на 12—15% без изменения интенсивности дутья. Рассмотрены мероприятия по широкому внедрению антрацитов взамен кокса для произ-ва водяного газа. Н. Кельцев

72469. **О роли вторичных реакций в процессе газификации твердого топлива. Канторович Б. В.** В сб.: Газификация твердого топлива. М. Гостоптехиздат, 1957, 254—271

На основе анализа опытного материала по изучению кинетики р-ции восстановления CO_2 и процесса газообразования в слое автор считает установленным первый порядок этой р-ции в нормальных условиях процесса газификации. С. Гордон

72470. **О горючих свойствах и взаимозаменяемости газов. Шустер** (Über Brenneigenschaften und Austauschbarkeit von Gasen. Schuster Fritz), Gaswärme, 1956, 5, № 11, 380—390 (нем.)

72471. **Газификация фрезерного торфа в установке с подвижной насадкой. Махорин К. Е., Пиоро Л. С., Чертов В. М., Глухоманюк А. М.**, Торф. пром-сть, 1957, № 1, 28—32

Описание опытной установки для газификации фрезерного торфа с подвижным теплоносителем (Т) из каолиновых шаров диам. 13—16 *мм*. Производительность установки 10—17 *кг/час* торфа с размером частиц 2—13 *мм* и влажностью 15—20%. При т-ре Т на входе в реактор 785° и на выходе 450° полученный газ содержал (в %): CO_2 14—20; CO 14—20; H_2 36—42; CH_4 0,6—7%; теплотворность газа 2060—2700 *ккал/м³*. При т-ре Т на входе ~ 600° кол-во непрогазифицированного коксика было 31—38%, а при т-ре > 800° наблюдалось спекание шаров. Приведены ф-лы расчета высоты слоя в камере нагрева, скорости продуктов горения и скорости уноса частиц коксика. Г. Стельмах

72472. **Новые заводы по газификации под давлением за рубежом.** — Газ. пром-сть, 1957, № 2, 36—37

Краткое описание новых з-дов по газификации низкосортных углей: з-да бытового газа в Дорстене (Рурская область) (500 *млн.нм³* в год) и построенных при участии фирм ФРГ з-да синтез-газа в Южной Африке (1500 *млн.нм³* в год) и з-да бытового газа в Австралии (140 *млн.нм³* в год). А. Равикович

72473. **Завод по синтезу метана.** — (New methane synthesization plant. —), Engr. and Foundryman, 1956, 21, № 7, 47—48 (англ.)

Завод по произ-ву синтетич. CH_4 из угля построен в Клипспруите (Африка) при з-де по произ-ву цианидов для золотодобывающей пром-сти, на котором сырьем до этого был CH_4, получаемый из фекальных вод. На новом з-де процесс произ-ва CH_4 включает газификацию битуминозного угля с воздухом и паром, очистку генераторного газа от пыли, смолы, бензола, фенолов, H_2S, органич. S и других примесей, каталитич. конверсию части CO с водяным паром в смеси CO_2 и H_2, отмывку газа водой под давлением от CO_2 и каталитич. гидрогенизацию CO в CH_4. Ю. Коган

72474. **Работа газогенераторной станции. Броул** (Provozní závady v generátorové stanici. Broul Julius), Sklář a keramik, 1956, 6, № 12, 304—312 (чешск.)

Описываются различные неполадки при работе станции на буром угле. М. Степаненко

72475. **Изменение эффективной теплопроводности целиков подмосковного угля и горючего сланца при нагреве. Фарберов И. Л., Юрьевская Н. П.**, Тр. ин-та горючих ископаемых. АН СССР, 1957, 7, 99—102

Проведены опыты по определению коэф. эффективности теплопроводности $\lambda_{эф}$ целиков подмосковного угля и эстонского сланца методом потока тепла через плоскопараллельную стенку перпендикулярно плоским поверхностям цилиндрич. образцов топлива и сняты характеристич. кривые зависимости от т-рного градиента. Полученные кривые показали наличие линейного роста $\lambda_{эф}$ с повышением относительной т-ры нагрева. Отклонения величин $\lambda_{эф}$ от средних значений в отдельных случаях достигали 30—50%. М. Липец

72476. **Влияние предварительного нагрева на температуропроводность целиков подмосковного угля и горючего сланца. Фарберов И. Л., Авдонина Е. С., Юрьевская Н. П.**, Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1957, 7, 94—98

Определены коэф. температуропроводности (КТ) цилиндрич. образцов подмосковного угля и эстонских сланцев высотой 60 *мм* и диам. 40 *мм* при нагревании до 700° в инертной атмосфере со скоростью подъема т-ры 2 град/мин. Установлено, что для подмосковных углей значения КТ изменяются от 3,71 до 6,32 и находятся в линейной зависимости от предварительного нагрева в пределах от 100 до 600°. Для сланцев КТ

XUM

практически не изменяется в интервале т-р 100—450°, а при более высоких т-рах возрастает от 5,55 до 9,34. А. Шахов

72477. **О процессе нагрева целиков горючего сланца-кукерсита. Фарберов И. Л.,** Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1957, 7, 41—43

Проводились опыты газификации на лабор. модели целиков сланца. Сняты кривые изменения т-ры целика во времени и определен состав газа бездутьевого периода. Газ содержал 26—30% H_2 и 24—30% CH_4, теплотворность 5650—5740 *ккал/м*³. М. Липец

72478. **Производство химических продуктов окисления каменного угля. Андо, Камитани** (石炭の酸化によるコールケミカルスの製造. 安東新ド, 神谷佳男), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1956, 6, № 11, 982—985 (японск.)

Обзор. Библ. 6 назв. А. Н.

72479. **Получение низших олефинов из каменного угля. Танно** (石炭から低級オレフインの製造. 丹野晴彦), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 3, 35—39 (японск.)

Обзор. Библ. 26 назв. А. Н.

72480. **Структура и адсорбционная активность торфяного угля. Ермоленко Н. Ф., Кривчик З. А.,** Сб. научн. работ. Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5 (1), 204—212

Торфяной полукокс (ТП) з-да в Редкино активирован при 800° паром и промыт 4 н. р-ром HNO_3; остаточная зольность 29,4%. Определена активность ТП по адсорбции йода и метиленовой голубой и показано, что по активности ТП приближается к березовому активированному углю и может быть рекомендован для осветления промышленных р-ров молочной к-ты на з-де в Минске. Н. Гаврилов

72481. **Из опыта работы установки сероочистки на Зольненском газобензиновом заводе. Чанышев Р. О.,** Газ. пром-сть, 1957, № 2, 30—33

Освещены трудности, встретившиеся при эксплуатации установки для очистки попутных нефтяных газов от H_2S р-ром моноэтаноламина: вспенивание р-ра за счет содержания в газе после II ступени компрессоров бензина, снижение производительности установки и ухудшение качества очистки. Описана реконструкция установки, которая обеспечила двухступенчатый подогрев р-ра, более эффективное использование пара, возможность вывода установки на режим в течение 1 часа и улучшила условия регенерации (остаточное содержание H_2S 1,4 *г/л*, CO_2 6—7 *г/л*). И. Марьясин

72482. **Опыт эксплуатации установки по сухой сероочистке газа на английском газовом заводе. Хейстон, Райт** (Operation and control of deep purifiers at Ipswich. Hayston W., Wright D. G.), Gas. J., 1955, **284**, № 4828, 727, 731—733; Gas World, 1956, **143**, № 3730, 366—368 (англ.)

Описан опыт 10-летней работы сероочистной установки, состоящей из 5 ящиков 12 × 7,2 × 3,9 *м*, производительностью 170 000 *м³/сутки* газа с содержанием H_2S до 23 *г/м*³. В ящики загружают смесь свежей болотной руды и частично отработанной очистной массы (ОМ). Во входящем газе поддерживают содержание 1,0—1,2% O_2 и 0,34—0,46 *г/м*³ NH_3, а также необходимое (в зависимости от сезона) кол-во влаги. Рассматриваются мероприятия для устранения неравномерного распределения газовых потоков в ящиках, вызываемого различием насыпных весов ОМ в верхних и нижних слоях, а также для регулирования по слоям т-ры и степени очистки газа. Г. Рабинович

72483. **Исследования по горению твердых топлив. I, Шерман, Рид** (An appraisal of combustion research. I. Sherman Ralph A., Reid William T.), Industr. Heat., 1956, **23**, № 5, 949—950, 952, 954, 956, 964 (англ.)

Краткий обзор по двум разделам: исследование механизма горения и инженерно-эксплуатационному. Отмечается необходимость большей взаимосвязи в работах по этим разделам. С. Гордон

72484. **Результаты измерений точки росы продуктов горения. Рёгенер** (Ergebnisse von Taupunktmessungen an Rauchgasen. Rögener H.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1957, 9, № 3, 126—128. Diskuss., 128—131 (нем.)

В целом ряде топок т-ра продуктов горения измерялась *Pt/Pt-Rh* термопарами и платиновым термометром сопротивления. Точка росы определялась по изменению силы тока между электродами, помещаемыми в канал дымовых газов; принимается, что сила тока пропорциональна толщине пленки жидкости, сконденсировавшейся на приемнике. Точка росы SO_2 в исследованных колосниковых каменноугольных, нефтяных и газовых топках колеблется от 125 до 180°; в пылеугольных топках она лежит $< 80°$. Измерения позволяют сделать вывод о конц-ии SO_2 в продуктах горения и о скорости коррозии дымовыми газами. В. Загребельная

72485. **Экспериментальное исследование влияния органических добавок на скорость горения антрацита. Шафир В. Н.,** Тр. Ставропольск. с.-х. ин-та, 1956, вып. 7, 559—568

Исследован процесс горения антрацита в присутствии 2,5—10% органич. добавок: мазут, керосин, соляровое масло, каменноугольная смола, каменноугольный пек. Установлено, что вследствие увеличения выделения летучих в-в органич. добавки понижают т-ру воспламенения трудно воспламеняемого топлива и активизируют процесс горения. На устойчивости горения сказывается равномерное выделение присадки, стабилизирующее фронт воспламенения. Процесс горения антрацита с добавками подчиняется закономерностям, характеризующим горение обычного топлива. Н. Кельцев

72486. **Простой и быстрый способ оценки качества угля для коксования. Зонтаг** (Prosty i szybki sposob oceny jakosci węgla dla ce'ów ruchowych koksowni. Sonntag Józef), Przegl. górniczy, 1955, **11**, № 12, Biul. Gl. Inst. Gornictwa, 34—36 (польск.)

Описан быстрый (20 мин.) способ определения качества углей, поступающих на коксование. Способ сводится к измерению высоты королька, получаемого в кварцевом тигле при анализе пробы угля на содержание летучих в-в. Установлена сходимость (в пределах 10%) результатов отдельных измерений и достаточность определения этого параметра для составления шихты. К. З.

72487. **Получение роданистого аммония из газа коксовых печей. III. Анализ коксового газа на содержание в нём циана. Саэки, Фудзита, Мацумото** (アンモニウムチオシヤネイトの製造に關する研究. 第3報. コークス爐ガス中の青酸分析法に就いて. 佐伯修, 藤田敬一郎, 増本巴都彦), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1955, 7, № 10, 15—17 (японск.)

Несколько видоизменена методика анализа на HCN, предложенная ранее (Shaw Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1944, 16, 550—553). HCN поглощают 20%-ным KOH; образующийся KCN превращают в KCNS, который определяют йодометрически. Часть I и II см. РЖХим, 1957, 52195. Э. Тукачинская

72488. **Определение серного ангидрида в дымовых газах. Мотт, Паррамор** (The determination of sulphur trioxide in flue gases: I. Mott R. A., Parramore K.), J. Inst. Fuel, 1957, **30**, № 194, 123—126, 164 (англ.)

Подробное изложение метода Корбетта-Флинта для

определения содержания SO_3 в присутствии SO_2 в топочных газах и усовершенствование этого метода автором, в результате которого можно с достаточной воспроизводимостью определять такие слабые конц-ии SO_3, как 1,5 ч. на 1 млн. Определение ведут в 80%-ном водн. изопропиловом спирте. SO_3 определяют при помощи фототурбидиметра по оптич. плотности р-ра после добавления р-ра $BaCl_2$. В дымовых газах котельной при сжигании кокса с содержанием S — 1,51% найдено 1,05—1,2 ч. SO_3 на 1 млн. П. Богаевский

72489. Определение утечки газа с помощью радиоактивных изотопов. Сердюк Н., Атомн. энергия, 1957, № 4, 394

Проведены опыты по определению места утечки газа с помощью радиоактивного изотопа CH_3Br^{82}. Для измерения активности (уд. активность во всех опытах не превышала 0,3 *мкюри/м*^{3}) применялся полевой γ-радиометр. Место утечки определялось с точностью ±0,5 *м*. Активность песчаного грунта была в 4—5 раз выше, чем глинистого, и удерживалась более продолжительное время. При давл. > 3 *ат* измерения можно проводить уже через 5 мин. Применение метода для городских газопроводов, ввиду высокой уд. активности, невозможно. М. Липец

72490 К. Справочник по коксу, коксовому газу, химическим и другим продуктам коксохимической промышленности. Сост.: Никитина П. П., Ревякин А. А., Тайчер М. М. М., Металлургиздат, 1956, 63 стр. 2 р. 5 к.

72491 К. Метод определения нафталина в газе коксовых печей. (Recommended method for the determination of naphthalene in coke oven gas. 5th report of Panel no. 1. London, Brit. Coke Res. Assoc., 1956, 3,11 pp., ill., gratis) (англ.)

72492 П. Способ производства металлургического кокса (Procédé de fabrication de coke métallurgique et produits en résultant) [Charbonnages de France]. Франц. пат. 1108871, 18.01.56

Способ состоит в коксовании смеси плавкого (ПУ) и неплавкого (НУ) углей. При нагревании происходит поверхностное обволакивание НУ и частичное растворение его в ПУ. Высушенный и размолотый до размера частиц < 0,3 *мм* ПУ берут в равном или меньшем кол-ве, чем НУ, который применяют во влажном или смоченном водой или маслом состоянии. Пиролиз ведут при т-рах, близких к т-рам конца быстрой усадки НУ. Пример: в качестве НУ берут невспучивающийся пламенный уголь, содержащий 40% летучих в-в с размером частиц 2—3 *мм*; в качестве ПУ — коксовый уголь, измельченный до прохождения через сито 0,2 *мм*, с содержанием летучих в-в 25% и коэфф. вспучивания 9. Смесь 60% первого и 40% второго компонентов дает при коксовании металлургич. кокс. Н. Гаврилов

72493 П. Метод и аппаратура для производства горючего газа. Готье (Procédé pour la fabrication de gaz combustibles et cornue de gazéification pour la mise en oeuvre de ce procédé. Gauthier Pierre). Франц. пат. 1108376, 12.01.56

Предложен способ произв-ва горючего газа путем карбюрирования газового потока жидким топливом, отличающийся тем, что инжектирование этого топлива в нагретый до необходимой т-ры газовый поток осуществляется прерывисто, через регулируемые интервалы времени с тем, чтобы обеспечить постоянную конц-ию испарившегося топлива в потоке; то же может быть достигнуто пульсацией самого потока или комбинированием обеих пульсаций. Процесс осуществляется в проходном канале, в боковой стенке которого установлен питаемый жидким топливом инжектор, или этот канал имеет расширяющуюся секцию, в которую вмонтирован инжектор; такая секция может быть выполнена в форме диффузора. Даны схемы. К. З.

72494 П. Одновременное восстановление руд и производство горючих газов (Simultaneous reduction of ores and production of combustion gases) [Ford Motor Co. of Canada Ltd]. Австрал. пат. 166151, 15.12.55

Патентуется способ сжигания твердого топлива с подачей в цилиндрич. контейнер, выложенный огнеупором, тангенциально с высокой скоростью окисляющего газа, обеспечивающей плавление металлич. компонентов (содержащихся в топливе или добавленных особо) и их отделение от углеродсодержащего топлива. Т-ра внутри аппарата поддерживается достаточно высокой, чтобы все продукты р-ции, за исключением углерода, находились в расплавленном состоянии. Скорость тангенциального потока устанавливается такой, чтобы по меньшей мере часть расплавленного шлака описывала спираль по периферии аппарата. В слое шлака поддерживаются восстановительные условия, необходимые для снижения окисленности металлич. компонентов до требуемого предела. Шлак и металлич. компоненты удаляются с периферии аппарата. Горячие газы с последующей добавкой окисляющего газа используются как газообразное топливо. С. Гордон

72495 П. Коксование битуминозных материалов. Геллер (Coking of bituminous substances. Geller Julius) [Rutgerswerke-A.-G.]. Пат. США 2732332, 24.01.56

Предложен способ и аппарат для коксования пека из буроугольного и каменноугольного дегтей, высококипящих нефтяных остатков и другого плавкого битуминозного сырья с содержанием высококипящих летучих компонентов > 40%. Аппарат совмещает дистилляционную колонну (ДК) и камеры коксования, кальцинирования и охлаждения. Сырье поступает сверху в ДК, снабженную отражательными металлич. пластинами, обогреваемую снаружи газами. В ДК происходит отгонка основной части летучих, а жидкий продукт, стекая с пластинчатых отражателей, через перфорированный распределитель в виде тонких струй свободно стекает в камеру коксования, не соприкасаясь с ее стенками. В получившемся в камере коксования при 1000° коксе содержатся еще летучие в-ва; он подвергается дополнительному нагреванию в следующей камере кальцинирования. Необходимое для этого тепло получается путем сжигания части кокса, для чего в среднюю часть камеры кальцинирования вводится воздух. Даны схема и описание аппарата. Е. Мильвицкая

72496 П. Способ и аппаратура для расщепления органических сернистых и (или) азотистых соединений. Херберт, Эйзенлор, Байер (Verfahren und Vorrichtung zum Abbau von organischen Schwefel und/oder Stickstoffverbindungen. Herbert Wilhelm, Eisenlohr Karl-Heinz, Bayer Richard) [Metall. Gas. A.-G.]. Пат. ФРГ 930233, 11.07.55

Предложен способ расщепления органич. S- и (или) N-соединений, содержащихся в выкипающих до 400° продуктах сухой перегонки, газификации или гидрирования топлив, методом гидрогенизации над серостойким катализатором водородом или газами, содержащими H_2 и CO. Процесс проводят при т-ре < 350° (предпочтительно < 330°) и парц. давлении H_2 < 25 *ат* и парц. давлении H_2 и CO до 40 *ат*, причем парц. давление CO может достигать 0,1—15 *ат*, а катализатор подвергают охлаждению. Расстояние между охлаждающими элементами и длину пути потока подбирают так, чтобы в реакционном простран-

ХИМ

стве было турбулентное движение газа со скоростью 3—7 *м/сек*. Кол-во газа, проходящего через 1 $м^3$ катализатора в час, должно быть 300—3000, предпочтительно 600—1500 $м^3$. Процесс можно проводить в контактной печи, в которой катализатор помещается в трубах, которые охлаждаются циркулирующим высококипящим маслом. Пример: каменноугольный бензол, содержащий 0,3% S и 0,1% N подвергается каталитич. обработке коксовым газом при 25 *ати* и 310°, причем при расходе бензола 600 *кг/час* подают 200 *нм³/час* газа. Б. Энглин

72497 П. Способ получения смесей карбоновых кислот. Гроскинский, Ютнер (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuregemichen. Grosskinsky Otto, Jüttner Bernhard) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 954239, 13.12.56

Известно, что каменные угли и аналогичные им сильно углефицированные виды топлива при обработке окислителями, напр. HNO_3, могут быть переведены в смесь карбоновых к-т (КК). В случае тонкоизмельченного угля при определенных т-рах наблюдается бурное протекание р-ции (для длиннопламенного угля при 70—110°). Предлагается способ получения КК из каменных углей и аналогичных топлив обработкой HNO_3, предпочтительно в присутствии O_2 или O_2-содержащих газов под повышенным давлением, отличающийся тем, что используется исходное топливо с различной величиной зерен, преимущественно > 1 *мм*. Возможно также применение тонкоизмельченного, предварительно окисленного или обеззоленного каменного угля с брикетированием и последующим измельчением брикетов до необходимой величины зерен. В. Загребельная

72498 П. Способ приготовления и применение очистной массы для удаления из газов или паров органических сернистых соединений (Process for the preparation and use of a desulphurization mass suitable for removing organic sulphur compounds from gases or vapours) [Maatschappij Voor Kolenbewerkung Stamicarbon N. V.]. Англ. пат. 721506, 5.01.55

Очистная масса (ОМ) для улавливания из газов органич. S-соединений готовится из «красного шлама» (КШ), получаемого при сплавлении боксита с содой в произ-ве гидроокиси алюминия. КШ промывают водой до полного удаления растворимых солей; к промывной воде, предпочтительно дистиллированной или обработанной ионнообменным агентом, добавляют аммиак или бикарбонат аммония. Промытый КШ применяют как таковой либо в смеси с содой при т-рах 250—300°; такая ОМ особенно эффективна для улавливания тиофена. Промытый КШ в смеси с непромытым применяют для удаления из газов большей части органич. S-соединений до окончательной очистки газов от них промытым КШ; ОМ применяется гранулированной. При потере активности ОМ в процессе эксплуатации ее активируют промывкой водой. К. З.

См. также: Состав углей 71421; анализ углей 71943. Автоматич. регулиров. газогенераторов 73512

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

72499. Состав и свойства высокомолекулярной части нефтей. Статья 5. Исследование состава и свойств смолистой части бавлинской (девонской) нефти. Сергиенко С. Р., Делоне И. О., Давыдов Б. Э., Тетерина М. П., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, 8, 47—51

Исследование смолистых в-в бавлинской (девонской) нефти показало, что распределение смол по фракциям в бавлинской нефти иное, чем в туймазинской. Больше трети всей смолы (36,0%) приходится на бензольную фракцию. Фракция, извлекаемая CCl_4, составляет 27,2% (вместо 45,7% для туймазинской нефти), извлекаемая ацетоном 30,4%, а спирто-бензольная 6,4%. В отличие от смол туймазинской и ромашкинской нефти по растворимости в феноле фракции смол бавлинской нефти весьма близки между собой. По своему характеру, картине люминесценции и поведению при окислении смолистые в-ва бавлинской нефти в основном сходны со смолистыми в-вами туймазинской и ромашкинской нефтей. Сообщение 4 см. РЖХим, 1957, 45469. Б. Энглин

72500. Исследование высокомолекулярной части нефти. Статья 6. Состав и свойства смолистой части кзыл-тумшукской нефти. Сергиенко С. Р., Чайко В. П., Румянцева З. А., Тр. Ин-та нефти, АН СССР, 1956, 8, 52—59

Изучались состав, свойства и хим. природа высокомолекулярных соединений кзыл-тумшукской (кайнозойской) нефти, отличающейся исключительно высокой смолистостью (содержание смолисто-асфальтеновых в-в 44,4%, из них 5,7% асфальтены) и большим содержанием сернистых соединений (4,46%). Характерной особенностью смолистых в-в нефти является преобладание бензольной фракции (51,2%), содержащей 9,5% S и только 1% O, при отношении C : H = = 1 : 7,6, что свидетельствует о резко выраженном ароматич. характере углеводородного скелета с участием насыщ. серусодержащих гетероциклов. Содержание фракции, извлекаемой CCl_4, составляет 31,9%, ацетоновой фракции 15,4% и спирто-бензольной 1,5%. Первые две фракции смолы, составляющие 83%, в процессе адсорбционного разделения не подвергаются изменению, что свидетельствует о хим. стойкости главной части смол этой нефти и резко отличает ее от всех ранее исследованных. Спирто-бензольная фракция, содержащая 7,5% O, в процессе выделения полностью превращается в асфальтены и асфальтогеновые к-ты. Фракции смолы отличаются между собою по составу и свойствам. При переходе от первой фракции к последней возрастают мол. веса (МВ), числа омыления и содержание O и снижается содержание S. Бензольная фракция почти по всем показателям не подчиняется этим закономерностям. Во всех фракциях и особенно в 1-й и 2-й преобладают не растворимые в феноле компоненты, которые имеют более высокие МВ и отличаются большей стойкостью при окислении и воздействии силикагеля. При окислении образование асфальтенов и асфальтогеновых к-т (АК) идет в основном за счет смол, растворимых в феноле. В продуктах окисления всех не растворимых в феноле фракций, АК не образуются. Растворимые в феноле компоненты, а также не растворимая в феноле часть ацетоновой смолы, при окислении образуют продукты уплотнения. Эти же фракции содержат значительные кол-ва O и характеризуются высокими кислотными числами и числами омыления. Б. Энглин

72501. Состав высококипящих фракций нефти. Часть II. Триметилнафталины в Тринидадской нефти. Каррутерс, Дуглас (The constituents of high-boiling petroleum distillates. Part II. Trimethylnaphthalenes in a Trinidad oil. Carruthers W., Douglas A. G.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1847—1850 (англ.)

В высококипящих фракциях Тринидадской нефти (темно-желтая подвижная жидкость, т. кип. 266,8—278,2°, $n^{20}D$ 1,5059) обнаружены 1,2,5-(I), 1,2,7-

(**II**) и 2,3,6-триметилнафталины (**III**) и метилэтилнафталин (**IV**). Фракцию (10 *л*) дважды обрабатывают 1 *л* фурфурола (**V**) (5—6 час. ~ 20°), **V** отгоняют и из темного остатка отгоняют желтое масло (ЖМ), общий выход 3400 *мл*, т. кип. 110—120°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5529. Остаток, нерастворимый в **V**, почти бесцветное масло, $n^{20}D$ 1,4775. 400 *мл* ЖМ обрабатывают 200 *г* пикриновой к-ты в 1 *л* C_2H_5OH, отделяют красный пикрат и разлагают его в C_6H_6 водн. NH_3, выделяя 490 *г* темного масла, содержащего 89% производных нафталина, при охлаждении которого до —10° выделяют **III**, выход 20 *г*, т. пл. 100° (из сп.); пикрат, т. пл. 126—127°; стифнат, т. пл. 165°. Остаток после отделения **III** перегоняют в вакууме, собирая 30 фракций в пределах 80—92°/0,5 *мм*. Из фракций 3 и 4 (25 *г*, т. кип. 81°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5740) выделяют пикрат (из бзл.), разлагают его и масло (5 *г*) переводят в стифнат **II**, т. пл. 154—155° (из сп.), из которого получают **II**, т. кип. 90°/0,2 *мм*; пикрат, т. пл. 127—128°. Из фракций 23—29 выделяют **I**. Из фракций 23—25 (35,4 *г*, т. кип. 88—89°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,6052) получают пикрат (из бзл.) и после разложения его при —70° выделяют **I**, т. пл. 30—31° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 138°; стифнат, т. пл. 127—128°. Из фракции 8 и 9 (26,4 *г*, т. кип. 84°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5940) через пикрат и затем стифнат, т. пл. 131—133° (C_2H_5OH) выделяют **IV** (80 *г*), т. кип. 90°/0,3 *мм*, т. пл. ~ 20°, пикрат, т. пл. 119—120° (из сп.). Приведены значения УФ-спектров **I — IV**. Часть I см. РЖХим, 1956, 39568. Б. Белов

72502. О некоторых факторах, связанных с количественным анализом нефтяных фракций по спектрам комбинационного рассеяния. Чжан Чжи-сань, Гуань Дэ-шу, Сюй Вэнь-цзюнь (利用光的聯合散射效應進行石油餾分的分析問題. 張志三, 關德俶, 徐文俊), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 6, 524—531 (кит.; рез. англ.)

Экспериментально изучены факторы, обуславливающие относительную интенсивность линий в спектрах комбинационного рассеяния. Дискутируются условия для количеств. анализа нефтяных фракций. Приведена таблица интенсивностей линий для бензола, толуола, циклогексана и метилциклогексана, измеренных в этих условиях, и дано сравнение с линиями, приводимыми Бажулиным. Полученные результаты хорошо совпадают с результатами Бажулина. Е. Покровская

72503. Переработка нефти и ее производных. XXIII. Термическое разложение. Гутьеррес-Контрерас (La refinación del petróleo y sus derivados. XXIII. Desintegración térmica. Gutierrez Contreras Mario), 18 marzo Vida petrol mexicana, 1954, **7**, № 74, 7—11 (исп.)

72504. Каталитический крекинг и реформинг. Глава 7. Фостер (I. Catalytic cracking and reforming. Chapter 7. Foster Arch L.), Petrol. Engr, 1956, **28**, № 7, C14—C18 (англ.)

Коротко, в хронологич. порядке, описывается развитие каталитич. крекинга, приводятся принципиальные схемы, дается краткое описание установок. Описаны также разновидности каталитич. реформинга и химизм процесса. Ю. Коган

72505. Работа первой промышленной установки рексформинга на нефтеперерабатывающем заводе в Детройте (шт. Мичиган США).— (First commercial rexforming unit is on-stream at Aurora's Detroit refinery.—), Calif. Oil World, 1956, **49**, № 16, 1—2, 4, 6 (англ.)

Даны описание и схема установки рексформинга, перерабатывающей 770 $м^3$ в сутки сырья и дающей выход 81% (считая на сырье) дебутанизированного продукта (с концом кипения 210°), имеющего октановое число 98 (по исследовательскому методу без ТЭС). И. Р.

72506. Дегидроалкилирование ароматических углеводородов с изопарафинами. Келли, Ли (Dehydroalkylation of aromatics with isoparaffins. Kelly Joe T., Lee Robert J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 4, 757—763 (англ.)

Алкилированием бензола и толуола изобутаном в присутствии олефинов показана возможность получения *трет*-бутилзамещ. ароматич. углеводородов высокой чистоты. Олефины играют роль акцептора водорода и гидрируются в ходе р-ции. Течение процесса и образующиеся продукты соответствуют механизму р-ции с участием карбониум-иона. В. Щекин

72507. О косвенных способах определения относительной активности катализаторов. Гончарова Н. В., Войтехов А. А., Каржев В. И., Орочко Д. И., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 1, 3—13

Исследована возможность оценки относительной активности гидрирующих катализаторов, работающих под давл. 300 *ати*, по данным косвенных испытаний их в лабор. условиях под атмосферным давлением. Для этой цели применяли кинетич. метод (КМ) и метод дифференциальной термопары (МДТ). Эталонным сырьем служил 13,6—18,7% р-р фенола в бензоле, а в качестве катализаторов использовали два образца сернистого вольфрама — нормальной активности, частично дезактивированные. Опыты с применением КМ, проведенные при атмосферном давлении и 300 *ати* при 300, 330 и 360° с различными объемными скоростями, показали, что значения относительной активности катализаторов при атмосферном давлении и 300 *ати* близки между собой. Сравнение активности катализаторов МДТ проводилось при атмосферном давлении при 300°, скорости подачи сырья на катализатор 15 *мл/час* и мол. соотношении сырья к H_2, равном 1 : 1,7. Опыты показали, что оба метода дают довольно близкие результаты. Приведены схема и детальное описание лабор. установки с дифференциальной термопарой, а также методика проведения опытов. Б. Энглин

72508. Состав газообразных продуктов пиролиза углеводородов. Линден, Пек (Gaseous product distribution in hydrocarbon pyrolysis. Linden Henry R., Peck Ralph E.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2470—2474 (англ.)

Изучен пиролиз пропана, бутана, газового бензина, дизельного топлива, сырой сланцевой смолы и нефтяных остатков. Показано, что при одинаковой глубине пиролиза углеводородов, проводимого при т-рах $>704°$ и времени р-ции >1 сек., независимо от природы исходного сырья, получаются газообразные продукты аналогичного состава. Состав газообразных продуктов пиролиза может быть расшифрован на основе двух групп вторичных р-ций превращения исходного сырья, протекающих в газовой фазе: гидрогенизации газообразных олефинов в парафины с тем же числом атомов C и гидрогенолиза парафинов с двумя и более атомами C с образованием двух частиц CH_4 или CH_4 и высшего парафина. Система $C_2H_4 — H_2 — C_2H_6$ достигает равновесия за период р-ции свыше 3 сек. и быстро приближается к равновесию при времени р-ции, приблизительно 1 сек. Если вместе с углеводородным сырьем вводится H_2, равновесие сохраняется. Система $C_2H_6 — H_2 — CH_4$ приближается к равновесию очень медленно, независимо от свойств сырья, за исключением случаев, когда последнее имеет низкий мол. вес и скорость первичных р-ций крекинга мала. Аналогичным образом себя ведет система $C_3H_6 — H_2 — CH_4 — C_2H_4$, хотя для нее равновесие устанавливается быстрее. См. также РЖХим, 1957, 12932. Е. Соколова

72509. **Повышение теплотворности газа в транспортных газогенераторах путем пиролиза жидких углеводородов. Лейбзон З. И.,** Газ. пром-сть, 1956, № 11, 10—16

На эксперим. газогенераторе обращенного процесса, производительностью 90 *нм³/час* со спец. 5-фурменной камерой газификации и на газогенераторе, производительностью 130 *нм³/час*, установленном на автомобиле УралЗИС-352, проводилось исследование их работы с одновременным пиролизом в них жидких углеводородов. В качестве твердого топлива применялись березовые чурки с влажностью 10—23%. В качестве жидких углеводородов использовались газойль, керосин, автол, моторное топливо М-3 и каменноугольное масло. Исследовалось влияние места подачи топлива, способов его подачи и давления впрыска. При подаче 380 *г/нм³* топлива М-3, получен газ с теплотворностью 3300 *ккал/нм³*, при этом мощность двигателя повысилась с 36 до 54 *л. с.* Аналогичные результаты получены и на каменноугольном масле. Основной процесс газификации твердого топлива при этом не нарушается. Б. Энглин

72510. **Термокаталитические превращения низших парафиновых углеводородов и их смесей с бензолом. Топчиев А. В., Толчинский И. М., Кренцель Б. А., Кобелев В. А.** В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 432—439

Термокаталитическое превращение *н*-C_5H_{12} исследовалось в присутствии Al-Si-катализатора, насыщ. BF_3 (7,5—8,5 вес.%), в автоклаве и на проточной установке (ПУ) при 480—500° и давл. 260—340 *ат*; на ПУ за один проход получается 12,5 вес.% фракции с т. кипения выше 40°. Р-ция между эквимолекулярными кол-вами C_6H_6 и *н*-C_5H_{12} изучалась на ПУ в присутствии Al-Si-катализатора при 455—473°, давл. 100—200 *ат* и объемной скорости 0,42—0,95 *л/л* в час; выходы (в вес.% на загрузку): газа 1,0—4,5, жидкости 82,3—86,0, кокса 0,09—0,36, фракции с т. кип. > 95° 21,5—37,3; в последней содержались толуол, этилбензол, ксилолы. Р-ция между эквимолекулярными кол-вами C_6H_6 и *н*-C_4H_{10} изучалась на ПУ при 480—530°, давл. 200 *ат* и объемной скорости 0,48—1,07 *л/л* в час; при оптимальной т-ре (480°) и скорости (1 *л/л* в час) получено фракции с т. кип. > 95° 14,0 вес.% (на *н*-C_4H_{10}), фракция содержала 77,4 об.% алкилбензолов, в том числе толуол, этилбензол, ксилолы, пропилбензол, бутилбензол. А. Равикович

72511. **Пути увеличения производительности установки. Шарлот В. М.,** Нефтяник, 1957, № 2, 23—25

Описаны усовершенствования в технологич. схеме установки термич. крекинга Куйбышевского нефтеперерабатывающего з-да. И. Руденская

72512. **Пути использования пара из расширителей конденсатной системы нефтеперерабатывающих заводов. Гинберг С. В., Участкин В. П.,** Нефтяник, 1956, № 11, 13—15

Описаны три способа охлаждения выхлопного пара, испытанные на Новоуфимском з-де — подача пароконденсатной смеси в барботер, установленный на магистральном конденсатопроводе, охлаждение выхлопного пара орошением его охлажд. конденсатом, конденсация пролетного пара в теплообменнике. И. Руденская

72513. **Газификация тяжелых нефтяных фракций. Метод Хаузера.**— (ハウザー法)，化學工業，Кагаку когё, 1956, 7, прилож. № 1, 172—175 (японск.)

72514. **Ароматические углеводороды легкого масла нефтяного газа и карбюрированного водяного газа и характеристика смол. Фукуока, Сакуяма** (油ガス．増熱水性ガス中の芳香族成分及び各タールの性状に就いて．福岡元次，柵山俊樹），コールタール，Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 8, 17—21 (японск.)

Определялось содержание легких масел, полученных при газификации на различных установках. Установлено, что содержание легких масел составляет 70—200 *г/нм³* газа. Л. Левин

72515. **Деструктивная переработка петролатума с целью получения парафинового дистиллата. Рудакова Н. Я., Тимошина А. В.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 1, 36—41

В лабораторных и производственных условиях проводилась деструктивная переработка 4 образцов петролатума из остаточных масел с целью превращения содержащихся в них церезинов в парафины. Установлено, что при оптимальной т-ре 400—405° происходит превращение церезинов в парафины, в результате чего становится возможным выделить парафиновую фракцию и из нее получить парафины обычными методами на фильтр-прессах или при помощи р-рителей. При 382—400°, давл. 70—85 *мм* рт. ст. и продолжительности переработки 8,5—13,5 час. выход парафиновой фракции 300—500° составил 51,2—61,5% на петролатум. Содержание парафина, выкипающего с фракцией 300—500°, после деструктивной переработки бакинского петролатума возрастает в 5,3 раза, грозненского в 1,87—2,2. При переработке орского и новокуйбышевского петролатумов прирост в содержании парафинов менее высок. Б. Энглин

72516. **Парафиновые эмульсии. Исии, Кино** (石油ワックスの乳剤について．石井直治郎，紀喜一郎)，)，油化學，Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc., 1956, 5, № 2, 25—29 (японск.)

Описаны опыты по эмульгированию нефтяных парафинов с применением в качестве эмульгаторов неионных, катионных и анионных поверхностно-активных в-в (ПАВ). Эмульгированию подвергали обычные парафины, смесь обычных и микрокристаллич. парафинов, микрокристаллич. парафины. Хорошие эмульсии получают при сочетании анионных ПАВ и защитных коллоидов. Добавление микрокристаллич. парафина меняет кристаллич. структуру парафина и одновременно улучшает его эмульгирование. Приведены таблицы, показывающие эмульгирующую способность исследованных ПАВ. Л. Левин

72517. **Переработка нефти и ее производных. XVI. Очистка хлористой медью. Гутьеррес-Контрерас** (La refinación del petroleo y sus derivados. XVI. Endulzamiento con cloruro cuprico. Gutierrez Contreras Mario), 18 marzo. Vida petrol. mexicana, 1953, 6, № 62, 27—31 (исп.)

Популярное изложение процесса очистки бензинов р-ром хлорной меди. В. Щекин

72518. **Очистка смазочных масел при помощи хроматографии. Ньюл, Вамош** (Chromatographische Raffination von Schmierölen. Nyul Gyula, Vamos Endre), Chem. Technik, 1957, 9, № 2, 72—77 (нем.)

Разработан способ очистки масляных фракций и получения из них товарных продуктов путем адсорбции на SiO_2 в р-рителе с последующей регенерацией адсорбента вымыванием адсорбированных в-в. Переработка веретенных и легких машинных дистиллятов на медицинские, трансформаторные, турбинные и т. п. масла, содержащие незначительные кол-ва смолистых в-в, может быть осуществлена с применением одноступенчатого процесса, причем масло (напр. веретенное) растворяется в равном объеме технич. пентана (I) и после адсорбции в предварительной колонне пропускается через 3 последовательно включенные колонны с SiO_2 до поглощения 30% масла, после чего рафинат вымывают I. Параллельно включенные ко-

лонны промывают дихлорэтаном (II). По мере расходования адсорбента в 1-й колонне он заменяется свежим, и порядок пропускания масла меняется. Для очистки тяжелых и высоковязких масляных дистиллятов и рафинатов неполностью обессмоленных пропаном применяется двухступенчатый или двухсольвентный процесс адсорбции в двух системах, из 3 колонн каждая с применением 2 р-рителей различной полярности. Напр. в 1-й системе ацетон и во 2-й II или бензол. Дистиллат подается в р-ре I. При этом можно получать рафинаты различного качества и различные экстракты (при промывании тем или иным р-рителем). Два р-рителя могут быть заменены одним, напр. бензолом, не корродирующим аппаратуру, тогда второе промывание производят при 100—150°. При этом получают рафинат и 2 экстракта, по свойствам очень близкие к полученным по двусольвентному способу. Процесс имеет ряд преимуществ перед сернокислотной и сольвентной очисткой, им легко управлять, и, меняя отношение масло : адсорбент и масло : р-ритель, получать желаемые выход и качество продукта. Е. Покровская

72519. Выделение ароматических углеводородов экстрагированием. **С и н о д а** (石油系芳香族抽出法について. 篠田洋男), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 8, 49—55 (японск.)

Приведены описания и схемы процессов Юдекс, Юнифайнинг, экстрагирования с применением SO_2, азеотропной перегонки, экстракционной перегонки. Л. Левин

72520. Выделение ароматических углеводородов. **Ш е р в у д** (Separation of aromatics. S c h e r w o o d P. W.), Chem. Age, 1955, 73, № 1882, 273—276 (англ.)

Краткое описание промышленных, а также перспективных методов выделения ароматич. углеводородов из бензинов каталич. реформинга (экстракция жидким SO_2, адсорбция силикагелем и др.). Библ. 7 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 26597. М. Павловский

72521. Возможности использования отходов процесса очистки смазочных масел фурфуролом. Сообщение II. **М а т е й, К о ч а, М э р к у л е с к у, Л у п у ш о р** (Posibilităţi de valorificarea reziduurilor de la rafinarea cu furfurol a uleiurilor lubrefiante. Extractul din fracţiunea. V. Coloranţi. Comunicarea II. M a t e i J. C o c e a E., M ă r c u l e s c u G., L u p u ş o r G h.), Studii şi corcetări stiint. Acad. RPR Fil Laşi, 1954, 5, № 1—2, 119—131 (рум.; рез. русск., франц.)

Действием HNO_3 (уд. в. 1,3—1,4) на экстракт от очистки смазочных масел фурфуролом получается продукт нитрования и окисления (ПНО), содержащий в зависимости от кол-ва и конц-ии к-ты (5,75—7,55% N и 23,79—33,23% O); ПНО красит животные волокна в различные цвета от желтого до красно-коричневого. Для получения сернистых красителей (СК) смесь из ПНО, S и конц. р-ра щелочи выпаривается при 130—140°, остаток плавится при 210—220° в течение 4 час. СК окрашивает хлопок и растительный шелк в оттенки от песочного до темно-коричневого. Окраски устойчивы при действии света, разб. к-т и щелочей. Произ-во ПНО и СК возможно на имеющейся аппаратуре и обеспечивает рациональное использование отходов очистки смазочных масел. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 24798. Г. Маркус

72522. Применение метилизобутилкетона для депарафинизации масляных фракций. **С л у г и н а З. П., В о з н е с е н с к а я Е. В., В а с и л ь е в а Н. И.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 1, 42—49

В лабор. условиях проведена депарафинизация дистиллятных рафинатов различного фракционного состава и остаточного рафината из сернистых нефтей, полученных в заводских и лабор. условиях, с применением метилизобутилкетона (I) в соотношении I : сырье-3 : 1 для дистиллятного и 4 : 1 для остаточного. Для сравнения то же сырье подвергали депарафинизации р-рителями: метилэтилкетон (II) : бензол : толуол (40 : 40 : 20), ацетон : бензол : толуол (30 : 35 : 35), ацетон : толуол (35 : 65 и 40 : 60), II : толуол (60 : 40). Опыты проводились при —25, —35, —50 и —60° при единовременной и постепенной подаче р-рителя. Показано, что I обеспечивает необходимую степень депарафинизации и может заменить 2- или 3-компонентные р-рители. Скорость фильтрации с применением I выше на ~ 35% для остаточного сырья и 15—20% для дистиллятного, а т-ра застывания масел при этом на 6—7° ниже, чем при депарафинизации с ацетоном и на 4—5° ниже, чем с II. При глубокой депарафинизации рафината маловязкой фракции 300—400° туймазинской нефти наиболее эффективным р-рителем является смесь II с толуолом (60 : 40), а затем I. Наименее благоприятные результаты по т-ре застывания готового масла имеют место при применении смеси ацетона с толуолом (35 : 65). Постепенная подача р-рителя в 2—3 порции к предварительно охлажд. рафинату способствует повышению выхода готового масла на 3—5% из рафинатов узкого фракционного состава (350—420, 420—500°) и на 4—7% из рафинатов широкого фракционного состава (350—500°). Б. Энглин

72523. Регенерация отработанного смазочного масла. **П а н С и - т а о** (廢 油再生試驗. 龐錫濤), 機械化農業, Цзисехуа нун-е, 1955, № 12, 34—36 (кит.)

Описан способ регенерации отработанного смазочного масла путем обработки его конц. H_2SO_4 — 2—7% от веса масла, с последующей (после отстаивания) обработкой масла при 175—190° фуллеровой землей, взятой в кол-ве 5—30 вес.%, после чего масло фильтруется. Показано, что с увеличением кол-ва H_2SO_4 и фуллеровой земли при регенерации уменьшается выход очищ. масла, значительно снижается коксовое число, а также постепенно снижается вязкость. А. Зоннтаг

72524. Исследование условий образования гидратов пирогаза. **Б ы к С. Ш.,** Газ. пром-сть, 1957, № 4, 33—35

Краткий обзор литературы по изучению газовых гидратов (напр., гидратов углеводородных газов и их смесей, природного газа) и условий их образования, а также результаты опытов по исследованию образования гидратов газов крекинга и пиролиза, проводившихся в интервале давл. 20—50 *ати*. Г. Марголина

72525. Исследование адсорбции природного газа бентонитовыми глинами. **Г а л е н к о Н. П.,** Тр. Ин-та использования газа в коммун. х-ве и пром-сти АН УССР, 1956, кн. 4, 66—72

Исследована адсорбция природного газа Дашавского месторождения, состава (об. %) CH_4 97,85, C_2H_6 0,5, C_3H_8 0,2, C_4H_{10} 0,1, C_5H_{12} 0,05 при т-рах (—140) — (—161°) и атмосферном давлении на необработанных и активированных прокалкой при 450—770° образцах бентонитовых глин Черниговской, Хмельницкой, Сталинской областей УССР и Огланлинском бентоните. Сорбционные свойства неактивированных глин невелики (36—43 *см³/г*) и возрастают при повышении т-ры активации от 450 до 650°. Наибольшей адсорбционной способностью (193 *см³/г*) обладает Огланлинский бентонит после активации при 650°. Кол-во адсорбированного газа резко возрастает в интервале т-р от —155 до —161°. Десорбция газа происходит достаточно быстро в том же интервале т-р. Адсорбционная способность еще более возрастает при активации 15%-ной HCl и последующей прокалке при 450°. Ввиду накапливания тяжелых компонентов при проведении многократной адсорбции и уменьшения сорбцион-

XUM

ной емкости требуется периодич. регенерация сорбента нагреванием при 400—450° в течение 2—2,5 час. Смонтирована и испытана укрупненная установка, состоящая из 50-*л* бака, содержащего сорбент. Внутри бака вмонтирован теплообменник, по которому циркулирует холодный газ, охлаждающий систему до —161°. Газ заливался в жидком виде на предварительно охлажд. сорбент. Емкость установки по газу оказалась равной 20 $м^3$, т. е. в 1 *л* емкости содержалось 385 *л* газа. Применяя силикагель марки ШСК с сорбционной емк. 487 $см^3/г$, можно увеличить кол-во сорбируемого газа в 2—2,5 раза. В. Щекин

72526. Новая установка для компримирования ацетилена. Ривойра (Un nostro nuovo impianto per la produzione di acetilene disciolto da metano. Rivoira F.), Arco e gas, 1956, **6**, № 4, 6—11 (итал.)

Описание установки в Новара (Италия) для очистки и компримирования C_2H_2, получаемого парциальным окислением CH_4. В. Щекин

72527. Промышленное использование нефтяных газов. Самюэль (Les utilisations industrielles des gas de pétrole. Samuel Maurice), Chaleur et ind., 1957, **38**, № 378, 17—26 (франц.)

Описаны установки, автоматизированная аппаратура, приборы и условия эксплуатации по транспорту, перекачке, хранению, испарению и учету сжиженного пропана (РЖХим, 1957, 55368). К. З.

72528. Учет «градусо-дней» при определении расхода топлива на обогрев помещения. Питерс (The use of degree-days for comparing fuel consumptions. Peters K. S.), Gas-Times, 1954, **78**, № 814, 284, 289 (англ.)

72529. Супербензины и топлива для реактивных двигателей. Фьорио (Supercarburanti. Fiorio Franco), Civiltà macchine, 1956, **4**, № 6, 41—43, 86 (итал.; рез. англ.)

Рассматриваются современные требования к детонационным характеристикам высокооктановых авиабензинов, свойства углеводородных топлив для реактивных двигателей и перспективы применения бороводородов и легких металлов в реактивной авиации. В. Щекин

72530. Об изменении качества автомобильного бензина в процессе хранения. Хуан Ши-хуа (車用汽油在儲存中品質會發生那些變化. 黃時華), 汽車, Цичэ, 1956, № 1, 33, 34 (кит.)

При хранении бензина необходимо иметь в виду возможность протекания трех основных процессов: улетучивание легкокипящей фракции, обеспечивающей легкость запуска двигателя, образование коллоидов, связанное с окислением непредельных углеводородов, и снижение антидетонационных свойств. На образовании коллоидов в бензине сказываются т-ра хранения, степень очистки контейнеров перед заполнением их свежим бензином, присутствие влаги, которая может растворять добавленный в бензин антиокислитель, окисляющее действие воздуха, действие лучей солнца и контакт бензина с цветными металлами, могущих сыграть роль катализаторов окисления. Снижение антиденатационных свойств бензина происходит вследствие того, что антидетонатор — тетраэтилсвинец неустойчив при воздействии т-ры, воздуха и влаги. Рекомендуется при хранении бензинов поддерживать т-ру < 15°. А. Зоннтаг

72531. Качество дизельных топлив. Фаррар (Are diesel fuels better than necessary? Farrar G. L.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 67, 113—115 (англ.)

Сопоставление технич. условий ASTM с технич. требованиями потребителей и анализами выпускаемого дизельного топлива показывает, что цетановые числа выпускаемых топлив сильно завышены (по ASTM 40, по технич. требованиям потребителей 45 и ниже, фактически 48—60) и испаряемость их слишком высока. Расчетами доказано, что перевод быстроходного дизеля мощностью 210 *л. с.*, 1800 об/мин. с топлива уд. в. 0,827 (типа керосина) на топливо уд. в. 0,851 (типа котельного) дает экономию в 1,8 *л/час.* Кроме того, при этом высвобождаются легкие фракции, которые могут быть использованы для получения бензина. Предложено для широкого потребления выпускать более тяжелые топлива с более низким цетановым числом, сохранив высокоцетановое более легкое топливо лишь в качестве зимнего для северных районов. Э. Левина

72532. Цетановое число топлив. Хобсон (What your fuels' cetane number means. Hobson Paul), Power, 1956, **100**, № 11, 119, 198 (англ.)

Кратко описано влияние цетанового числа (ЦЧ) топлива на запуск и эксплуатацию двигателя. Указаны ЦЧ топлив для различных двигателей. Приведена таблица для определения ЦЧ нефтяных дистиллатных топлив по уд. весу и средней т-ре кипения. М. Павловский

72533. Восприимчивость к присадкам различных групп углеводородов, выделенных из остаточных масел. Кичкин Г. И., Великовский А. С., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 1, 49—59

По способности к торможению р-ций окисления в тонком слое по методу К. К. Папок (т-ра 250°, продолжительность пропускания воздуха 30 мин., толщина слоя 150 μ) оценивалась восприимчивость к присадкам остаточных масел и отдельных фракций нафтеновых (НУ) и ароматич. углеводородов (АУ), выделенных хроматографич. методом из этих масел. Для исследования взяты МК-22 бакинское, МС-20 грозненское и эмбенское. В качестве присадок применяли ЦИАТИМ-336 и 339 (5%), ИП-2 (1%), АП-30 (1 и 2%) и трибутилфосфит (1%). Показано, что масла селективной очистки менее восприимчивы к присадкам, чем масла сернокислотной очистки. НУ, выделенные из остаточных масел, имеют неодинаковую восприимчивость к присадкам, при этом более низкую, чем исходные масла. Моноциклич. АУ по восприимчивости к присадкам равноценны НУ. Би- и трициклич. АУ независимо от их происхождения почти или полностью не восприимчивы к присадкам, что объясняется их высокими антиокислительными свойствами. При совместном присутствии в маслах би- и особенно трициклич. АУ и присадок происходит более интенсивное торможение окислительного процесса, чем в тех случаях, когда в масле содержатся только АУ или присадки. В этом случае антиокислительное действие присадок дополняется антиокислительным действием би- и особенно трициклич. АУ. Восприимчивость масел к присадкам тем выше, чем больше в них содержится полициклич. АУ и чем выше их цикличность. При одновременном присутствии в НУ присадок и АУ смолистые в-ва ухудшают устойчивость смеси против окисления. Если АУ и присадки содержатся порознь в НУ, то присутствие смолистых в-в не отражается на окислительном процессе. Б. Энглин

72534. Химический состав смазочных, смазочно-охлаждающих масел и нефтяных растворителей. Уитем (Chemical composition of lubricating oils, cutting oils and petroleum solvents. Witham W. C.), Lubricat. Engng, 1957, **13**, № 2, 83—84 (англ.)

Смазочно-охлаждающие эмульсионные масла представляют в основном осерненные и сульфохлорированные минер. или смешанные минер. и жирные масла, в которых углеводородная часть представляет собой смесь алкилированных ароматич. и нафтеновых углеводородов; в одной молекуле могут быть ароматич. и нафтеновые циклы (обычно 5-членные). Жирные

XUM

масла — это глицериновые эфиры органич. к-т (стеариновой, пальмитиновой и олеиновой). Растворимые масла содержат эмульгаторы (смоляные мыла, нефтяные сульфокислоты), образующие эмульсию масла в воде; в качестве стабилизатора системы мыло — масло применяется бутилцеллозольв. При обработке металлов применяют в качестве р-рителей прямогонные легкие бензины и некоторые спец. хлорированные р-рители. Г. Марголина

72535. Хроматографический анализ нефтей, в частности при изучении нефтеносных пород. Ягисита, Араки (クロマトグラフによる石油系有機物の分離法の検討. その 1. 原油について. 柳下秀晴, 荒木春視), 資源科學研究所彙報, Сигэн кагаку, Misc. Repts Res. Inst. Natur. Resources, 1954, № 36, 96—103 (японск.; рез. англ.)

С целью усовершенствования метода анализа органич. в-в в породах авторы проверили метод хроматографич. анализа, предложенного американскими исследователями. В соответствии с этим методом парафиновые и нафтеновые углеводороды извлекают *н*-гептаном (взамен *н*-гептана авторы применяли *н*-гексан); бензолом — ароматич. углеводороды; асфальтовые или кислород-азот и серусодержащие соединения — пиридином, ацетоном и метанолом. Опытами установлено, что гексановые фракции состоят, главным образом, из парафиновых и нафтеновых углеводородов с небольшим кол-вом ароматич. углеводородов; бензольная фракция содержит, помимо основных компонентов ароматич. углеводородов, некоторое кол-во углеводородов с прямой цепью и нафтеновых; фракции пиридиновая, ацетоновая и алкогольная могут содержать соединения с прямой цепью, нафтены, ароматич. и другие углеводороды, вместе с значительным кол-вом кислород-, азот- и содержащих серу соединений, которые, очевидно, также присутствуют в гексановой и бензольной фракциях. В связи с неточностью разделения метод более применим для быстрых определений органич. в-в в породах. Не установлено большого различия между результатами, полученными на колоннах при соотношении высота : диаметр, равном 15 или 45. Применение высоких колонн (где соотношение высота : диаметр = 49 — 100) авторы считают бесполезным. З. Векслер

72536. Количественное определение следов сероводорода в газах. Белен (Dosage des traces d'hydrogène sulfuré dans les Gaz. Belin Pierre), Techn. et applic. pétrole, 1956, **11**, № 125, 4565—4568 (франц.)

Обзор различных методов определения следов H_2S в газах. Наиболее точным и удобным следует считать метод с $(CH_3COO)_2Pb$ и с метиленовым синим. Е. Покровская

72537. Расчетный метод определения химического состава сланцевого бензина. Рюндал Л. Я., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1956, **А**, № 73, 109—114

Предложен быстрый метод расчета хим. группового состава бензина кукерситного сланца по экспериментально определяемым d_4^{20} (или $n^{20}D$), объемному бромному числу и расчетным ф-лам: $x_1 = [A_2(B_3—B) — A_3(B_2—B) — A(B_3—B_2)] / [A_2(B_3—B_1) — A_3(B_2—B_1)]$; $x_2 = [A(B_3—B_1)—A_3(B—B_1)] / [A_2(B_3—B_1) — A_3(B_2—B_1)]$; $x_3 = [A_2(B—B_1)—A(B_2—B_1)] / [A_2(B_3—B_1)—A_3(B_2—B_1)]$, где x — содержание группового компонента в объемных долях; A — объемное бромное число (БЧ); B—d_4^{20} (или $n^{20}D$). Индексы 1, 2, 3 относятся соответственно к предельным, непредельным и ароматич. (совместно с S- и O-соединениями) углеводородам. БЧ должно определяться титрованием бензина водн. р-ром $KBr + KBrO_3$ в кислом р-рителе при 0° и в присутствии $HgCl_2$. Физ. константы групповых компонентов берутся из приводимой в работе таблицы. Приведена номограмма, позволяющая по d_4^{20} и БЧ определить групповой состав бензина. Абс. ошибка в определении не превышает ±3%. Продолжительность определения ~15 мин. В. Щекин

72538. Определение свойств минеральных смазочных масел. Гийу (Caractéristiques en essais des huiles minérales de graissage neuves. Guillou M.), Techn. appl., 1956, № 31, 63—67 (франц.)

Кратко изложены обычные методы определения свойства минер. смазочных масел. Б. Покровская

72539. Метод исследования окисления смазочных масел при умеренной температуре. Фукс Г. И., Гальцова Н. Е., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 12, 1468—1471

Описывается метод исследования окисления смазочных масел при умеренной т-ре и ярком освещении тонкого слоя жидкости. Метод предназначается для контроля качества масел в заводских условиях и, в случае необходимости, детального исследования изменения свойств смазочных масел во время окисления. В качестве показателей окисления масла принято изменение его вязкости, кислотности и перекисного числа. Установлено, что в отличие от окисления при высоких т-рах в условиях предлагаемой методики наиболее чувствительным показателем изменения свойств смазочных масел является рост перекисного числа. А. Виппер

72540 К. Некоторые свойства легких углеводородов, сероводорода и двуокиси углерода; монография по проблеме 37 Американского нефтяного института. Сейдж, Лейси (Some properties of the lighter hydrocarbons, hydrogen sulfide and carbon dioxide; monograph on API res. project 37. Sage Bruce Hornbrook, Lacey W. N., Amer. Petroleum Inst., 1955, 246 pp., 10 doll.) (англ.)

72541 К. Моторные топлива, масла и жидкости. Изд. 3-е перераб. и доп. Ред. Папок К. К., Семенидо Е. Г. М., Гостоптехиздат, 1957, **Т. 1. Моторные топлива**, 512 стр. илл. 18 р. 50 к. **Т. 2. Масла, консистентные смазки и жидкости**, 528 стр., илл., 18 р. 70 к.

72542 П. Способ разрушения нефтяных эмульсий. Штангер, Лемме (Verfahren zum Spalten von Erdölemulsionen. Stanger Hans, Lemme Heinz) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 948808, 6.09.56

Для разрушения нефтяных эмульсий в них добавляют деэмульгатор, состоящий из водорастворимой соли сложного эфира сульфокарбоновой к-ты и спиртов с 7—10 атомами С (напр., эфира сульфоянтарной к-ты и метилциклогексанола, диметилциклогексанола, этилциклогексанола или алифатич. спиртов C_8—C_{10}), а также водорастворимой соли амидов алифатич. или циклоалифатич. сульфокарбоновых к-т, у которых N имеет 1 или 2 замещающих углеводородных радикала, разветвленных алифатич. или алициклич. (напр., амида сульфоуксусной к-ты, α- и β-сульфопропионовой, α- или β-сульфомасляной и ди-(2-этилгексил)-амина, моно- и ди-(3-этилгептил)-амина, ди-(3-метилциклогексил)-амина или 2-этил-гексил-3-этилгептил-амина). Пример. К 1000 ч. эмульсии эльзасской нефти, содержащей 36% воды и 1,5% солей, при 80° добавляют 0,6 ч. смеси (в виде 5%-ного водн. р-ра) Na-соли смешанного эфира сульфоянтарной к-ты и диметилциклогексанола и децилового спирта с равной частью Na-соли амида сульфоуксусной к-ты и диизооктиламина. Эмульсию с деэмульгатором интенсивно перемешивают до полной гомогенизации и отстаивают при 80—85°. Через 24 часа отстоя содержание воды в нефти составляет 0,1%. А. Равикович

XUM

72543 П. Метод удаления отложений парафина и других аналогичных материалов. Зо-Белл (Method of removing deposits of wax and like materials. ZoBell Claude E.) [Texaco Development Corp.]. Пат. США 2742398, 17.04.56

Для растворения, удаления, а также замедления образования отложений парафина и других подобных материалов в трубопроводах для углеводородов, нефтяных скважинах, емкостях и т. п., вводят микробиологич. питательную среду с различными видами микроорганизмов, потребляющими парафин или другия отложения. В среду добавляют также тонкоизмельченные частицы парафина, образующие суспензию, которые выполняют функцию механич. носителей микроорганизмов. Эти частицы ускоряют инкубационный период развития микроорганизмов и способствуют агломерации отложений в трубопроводах. Подача микроорганич. среды может быть непрерывной (в работающий трубопровод) или периодич. (в выключенный и опорожненный трубопровод). Приведены примеры составов питательных сред: 1) К 1000 *мл* морской воды добавляется (в *г*) NaCl 60; $Ca(C_3H_5O_3)_2$ 5,0; $CaCO_3$ 40; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 50; KH_2PO_4 0,2; $FeSO_4 \cdot H_2O$ 0,1; $(NH_4)_2HPO_4$ 0,1. 2) К 1000 *мл* дистил. воды добавляется (в *г*) $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 1,0; K_2HPO_4 2,0; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0,25; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 0,01, $CaCO_3$ 0,01, $FeCl_2$ 0,01; NH_4NO_3 2,0. Применяемые микроорганизмы: *Proactinomyces paraffinae, Proactinomyces agrestis Mycobacterium rubrum, Mycobacterium hyalinum, Aspergillus oryzae, Micrococcus paraffinae, Botrytic cinerea,* причем присутствие первой из упомянутых обязательно, а выбор остальных зависит от характера отложений.

С. Розеноер

72544 П. Переработка нефти (Refining oils) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 164488, 25.08.55

Процесс, указанный в п. 1 австрал. пат. 163847 (РЖХим, 1956, 37082), состоит в следующем: сырую нефть перегоняют, получая остаточную часть, содержащую фракцию газойля; остаточная часть поступает во фракционную колонну (ФК), где получают фракцию газойля, одна часть которого рециркулирует в ФК, другая — поступает в зону крекинга (ЗК). Весь продукт из ЗК вводят в ФК в точке ниже уровня ввода в нее рециркулирующей остаточной части. Процесс проводят так, что кол-во газойля, поступающего из ФК в ЗК, и кол-во всего крекируемого продукта, проходящего из ЗК в ФК, определяются ур-нием: $F = (0{,}037T - 30{,}1)C - 3{,}41T - 2793$, где F — все кол-во газойля, подаваемого в ЗК, выраженное в объемных процентах к фракции газойля, отогнанного из остаточной части ФК. T — первоначальная т-ра пара в град. Фаренгейта остаточной части, загруженной в ФК. C — процент конверсии фракции, отогнанной из отбензиненной нефти в ФК, прошедшей в ЗК и определенный, как 100 минус сумма продуктов из ЗК, кипящих $> 221°$, но не включающих рециркулирующую фракцию, выраженный как объемный процент материала, перегнанного из отбензиненного сырья в ФК.

Г. Марголина

72545 П. Процесс обработки углеводородов и катализатор. Динуидди (Procédé de traitement d'hydrocarbures et catalyseur destiné à ce traitement. Dinwiddie James A.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1110872, 17.02.56

Обессеривание и другую обработку углеводородов, напр. фракций газойля или смазочного масла, при помощи катализатора (К) $CoMoO_4$ на Al_2O_3 производят с К, предварительно подвергшимся контактированию с O_2-содержащим газом (воздухом) при 677—815° (760°) в течение 12—36 час. К может содержать 5—25 вес. % $CoMoO_4$ на Al_2O_3, преимущественно 15% $CoMoO_4$ на γ-Al_2O_3, полученном из бомита. Обработку углеводородов можно вести в присутствии H_2 при 340—440°. Указанная подготовка К улучшает качество получаемого продукта, особенно в отношении цвета.

А. Равикович

72546 П. Крекинг тяжелых углеводородов (Cracking heavy hadrocarbons) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 723149, 02.02.55

Тяжелые углеводородные фракции крекируют в присутствии горячего слоя инертных частиц, продукты крекинга для удаления твердых частиц и парообразных образующих кокс продуктов промывают холодным маслом (напр., таким же как сырье), а затем контактируют с горячим слоем твердого катализатора (К). Применяют два рода К в плотном псевдоожиженном слое. В первой стадии применяют нефтяной кокс, песок, пемзу, кизельгур, карборунд, глинозем, отработанную отбеливающую глину или отработанную синтетич. смесь SiO_2—Al_2O_3. Во второй стадии применяют крекинг-К — активную глину активный Al_2O_3 или синтетич. смесь SiO_2 с Al_2O_3, MgO или B_2O_3, а также реформинг-К (активированный уголь, глину или боксит), которые применяются для улучшения октанового числа тяжелого бензина, полученного при коксовании. Конверсии можно подвергать сырую или отбензиненную нефть, пеки смолы, битумы, остатки крекинг процессов. Подогретое до 315—371° сырье поступает в коксовый слой, с т-рой 454—593°, который посредством водяного пара поддерживают в псевдоожиженном слое. Здесь сырье испаряется, частично коксуется без образования лигроиновых или бензиновых фракций и пары проходят через жидкостной затвор, нагретый до 315—427°. Частички кокса задерживаются в виде суспензии с маслом, которую возвращают в коксовый слой. Очищ. пары поступают на псевдоожиженный слой К с т-рой 510—593°. Парообразные продукты крекинга проходят циклон и поступают на ректификацию. Отработанный К регенерируют воздухом при 565—677° и возвращают в реактор. По другому варианту процесса в коксовом слое поддерживают высокую т-ру (до 704°), вследствие чего образуется смесь паров бензина с более тяжелыми компонентами. Последние задерживаются в скруббере при т-ре ниже 315°, а пары бензина для удаления олефинов и повышения стабильности поступают на К SiO_2—Al_2O_3 с т-рой 399°. Рассмотрен также процесс с тремя контактными слоями: для коксования, для каталитич. крекинга и каталитич. обработки, для повышения качества нефтепродукта. См. англ. пат. 714210 (РЖХим, 1955, 50055)

М. Энглин

72547 П. Процесс непрерывной изомеризации. Огожалий (Continuous isomerization process. Ogorzaly Henry J.), [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515487, 09.08.55

Патентуется процесс изомеризации в паровой фазе нормального парафинового углеводорода (ПУ) не менее C_4. Пары ПУ вместе с парами HCl пропускают в условиях р-ции изомеризации через слой $AlCl_3$, сорбированного пористым носителем (напр., обезвоженным бокситом). Процесс осуществляется таким образом, чтобы изомеризация была главной р-цией. При получении слоя катализатора (К) всё кол-во $AlCl_3$ вводят в промежуточную часть слоя между точкой ввода ПУ и HCl и точкой вывода продуктов из зоны р-ции. Кол-во и частота добавки Al_2O_3 регулируется таким образом, чтобы конц-ия и активность $AlCl_3$ в носителе была больше в точке ввода сырья в слой К, чем в точке вывода реакционной смеси. Наивысшая конц-ия $AlCl_3$ между двумя этими точками составляет 8—12%. Характеристика слоя поддерживается постоянной, благодаря добавке свежего носителя в верхнюю часть слоя и удалению соответствующего кол-ва отработанного К из нижней части слоя. Отработанный К

используется при предварительном подогреве сырья для удаления олефинов и воды. М. Павловский

72548 П. **Каталитическая конверсия загрязненных углеводородов.** Маттокс (Catalytic conversion of contaminated hydrocarbons. Mattox William J.) [Esse Research and Engng Co.]. Пат. США 2742405, 17.04.56

При каталитич. крекинге высококипящих углеводородных дистиллатов, загрязненных примесями металлорганич. соединений, растворимых в углеводородах и отравляющих катализатор (К), пористый силикатный К крекинга предварительно, при т-ре > 482°, контактируют с холодным, относительно чистым, незагрязненным жидким дистиллатом (ЖД), кипящим > 204°, содержащим золы < 5,7 *г/м³* и заполняющим поры К. Затем через 0,3—2 сек. (ранее полного испарения ЖД) добавляют загрязненный дистиллат, содержащий > 11,4 *г/м³* золы, а также заметное кол-во растворенных металлорганич. соединений. Заполнение пор К чистым ЖД препятствует проникновению загрязненного сырья в поры К. Весовое отношение ЖД к загрязненному сырью > 1 : 4. ЖД и загрязненное сырье затем испаряют и крекируют при 427—538°, получая более легкие углеводороды, которые выводят из зоны крекинга. Отработанный К поступает в зону регенерации, где в присутствии O_2-содержащего газа при 538—677° происходит сгорание кокса, отложившегося на К в зоне р-ции. При движении К при регенерации, металлич. примеси, накопившиеся на поверхности К в результате крекинга металлорганич. соединений, растворенных в загрязненном дистиллате, измельчаются и выносятся из зоны регенерации потоком дымовых газов. Регенерированный К возвращают в зону р-ции. В крекинге с псевдоожиженным К оба вида сырья подают в транспортную линию реактора, где пары сырья и тонкоизмельченный К образуют разб. суспензию. С. Розеноер

72549 П. **Ступенчатая сепарация и стабилизация продуктов конверсии и применяемая аппаратура.** Николсон (Staged separation and stabilization of oil conversion products and apparatus therefor. Nicholson Edward W. S.) [Esso Research Engng Co.]. Пат. США 2737479, 6.03.56

В процессе превращения тяжелых углеводородных фракций в низкомолекулярные, ненасыщ. продукты (в основном C_2H_4) сырье контактируют с нагретыми до 593—871° движущимися твердыми частицами (кокс, с размером частиц 40—400 μ) в течение 0,05—2 сек., в удлиненной зоне р-ции. Поток частиц вместе с парообразными продуктами р-ции с большой скоростью поступает затем в спирально изогнутый трубопровод (ось которого расположена вертикально и материалы проходят сверху вниз) для отделения в основном твердых частиц от парообразных продуктов за счет центробежной силы. Через патрубок, присоединенный с внутренней стороны спирали и направленный к оси ее, удаляют первый поток продуктов р-ции с высоким содержанием ненасыщ. углеводородов (C_2—C_4 и небольшого кол-ва H_2) так, чтобы не увлекать частицы кокса. Мгновенно охлаждают (вводя легкую углеводородную фракцию) первый поток продуктов р-ции до 38—121°, чтобы предотвратить термич. разложение. Вводят водяной пар в трубу, присоединенную с внешней стороны спирали для отпаривания адсорбированного продукта от частиц кокса и ускорения движения частиц в спиральной зоне и отводят второй поток продуктов, более богатых H_2, чем первый поток через патрубок, расположенный аналогично первому отводному патрубку. Спиральный трубопровод соединен с циклоном для того, чтобы обеспечить полное отделение твердых частиц. После отделения частицы кокса регенерируют и возвращают в процесс. О. Кальницкий

72550 П. **Способ и аппарат для превращения тяжелых углеводородных фракций в низкомолекулярные продукты** (Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung von schweren Kohlenwasserstoffölen in niedermolekulare Produkte) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 950496, 11.10.56

Сырье вводят в движущийся поток горячих тонкоизмельченных твердых частиц (ТЧ), преимущественно кокса (диам. 40—400 μ). Полученную смесь направляют по изогнутому (закругленному) трубопроводу (Т) с такой скоростью (напр., 7,6 *м/сек*), чтобы ТЧ отбрасывались центробежной силой в Т к наружной стороне закругления, а газообразные продукты (ГП), почти полностью освобожденные от ТЧ, оставались в Т у внутренней стороны закругления, откуда их выводят по одному или нескольким боковым трубопроводам, присоединенным к Т с внутренней стороны закругления на некоторых расстояниях друг от друга. Эти трубопроводы в начале, у соединения с Т, направлены радиально к центру кривизны. ГП непосредственно после вывода из Т быстро охлаждают в трубопроводах, напр., впрыскиванием жидких углеводородов. Выводимые ГП могут состоять в большей части из олефинов с 2—4 атомами С и небольшого кол-ва H_2. В Т после каждого бокового трубопровода по направлению движения потока можно вводить газ (продукт) для обдувки через трубопроводы, присоединенные к Т с внешней стороны закругления, что облегчает вывод ГП из Т и удаление ГП с поверхности ТЧ. Конец Т, противоположный вводу ТЧ, можно присоединить к циклону для дальнейшего разделения ТЧ и ГП. Т может иметь вид петли с уменьшающимся радиусом кривизны в направлении движения потока, причем петля расположена, напр., в вертикальной плоскости, сначала поднимаясь, затем опускаясь, или вид спирали, закрученной вокруг вертикальной оси и направленной сверху вниз, преимущественно, с уменьшающимся радиусом кривизны. Способ позволяет быстро нагревать масло до т-ры р-ции (590—815°), ограничивать время р-ции (0,05—2 сек.) и быстро прекращать р-цию путем охлаждения ГП (до т-ры 55°), что важно при получении олефинов. А. Равикович

72551 П. **Производство ароматических углеводородов из прямогонного лигроина.** Фрейджен, Гопкинс (Production of aromatic hydrocarbons from virgin naphtha. Fragen Nathan, Hopkins Mark C.) [The American Oil Co.]. Пат. США 2727077, 13.12.55

Для получения бензола из прямогонного лигроина, содержащего циклогексан (I) и метилциклопентан (II), лигроин фракционируют для получения первой средней фракции, кипящей в интервале 65—85°. Эту фракцию обогащают I, благодаря смешению с рециркулирующим потоком, который содержит больше I, чем указанная средняя фракция. Разб. среднюю фракцию контактируют с катализатором гидроформинга при таких условиях, чтобы большая часть I превратилась в бензол (III). Продукт гидроформинга фракционируют, чтобы получить вторую среднюю фракцию, кипящую в интервале 65—85°. III извлекают из этой фракции. Оставшуюся часть фракции подвергают изомеризации, чтобы превратить по крайней мере часть II в I. Компоненты, кипящие < 69°, удаляют из продуктов изомеризации. Компоненты продуктов изомеризации, кипящие > 69°, рециркулируют, как добавку к сырью на ступени обогащения. М. Павловский

72552 П. **Битуминозные составы** (Compositions of matter) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 694563, 22.07.53

Составы содержат битумы (albino bitumen) и небольшое кол-во соединений общей ф-лы $R_4PX(XR_1)$-

(XR_2), где X — O, S, Se или Te; R_1 и R_2 — атомы металлов или неароматич. органич. радикалы, R_4 — неароматич. органич. радикал, содержащий 1 атом галоида у С-атома, удаленного не более чем на 4 С-атома от Р, или 3 атома галоида у конечного С-атома. R_1 и R_2 могут быть CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_5H_{11}, C_8H_{17}, стеарил, аллил, олеил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклогексилэтил, циклогексиламил, циклогексилбутил, метилциклогексил, этилциклогексил, амилциклогексил, цетилциклогексил, метилциклогексиламил, метилциклогексиллаурил, стеароилэтил и лауроксиэтил. R_1 и R_2 могут содержать группу OH, SH, NH_2, NO_2, SO_3H или галоиды. В качестве металлов могут быть металлы I—VIII групп. В композицию можно добавлять растворимые в масле присадки, антиоксиданты и ингибиторы коррозии. М. Энглин

72553 П. Процесс для получения качественных бензинов и дистиллатных топлив. Линн, Смит, Грин (Procédé d'obtention de combustibles et d'huiles de chauffage de qualité. Linn Karl W., Smith William M., Greene Robert L.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1109876, 2.02.56

Легкий бензин (напр., с т. кип. 37—135°) подвергают мягкой гидроочистке в зоне (ЗГI), продукты разделяют на газ и жидкость, по крайней мере, часть этого газа возвращают в ЗГI. Лигроин (напр., прямогонный с т. кип. 120—190°) подвергают мягкой гидроочистке во 2-й зоне (ЗГII), продукты разделяют на газ и жидкость, часть этого газа возвращают в ЗГI и ЗГII. Жидкость после ЗГII поступает в зону ЗГ произ-ва H_2, напр., путем гидроформинга. При помощи части этого H_2 производится мягкая гидроочистка дистиллатного топлива (напр., дизельного или печного с т. кип. 175—345°), в 3-й зоне (ЗГIII), продукты разделяют на газ и жидкость, часть этого газа возвращают в ЗГI и ЗГII. Моторное горючее (напр., с т. кип. 120—190°) можно подвергать гидроочистке в ЗГI и жидкую часть продуктов направлять в ЗГ, в этом случае исключаются ЗГII и относящиеся к ней операции. Т-ры, давления, скорости сырья и активности катализатора в ЗГI, ЗГII и ЗГIII должны соответствовать потреблению $H_2 < 35$ *нм³/м³* сырья. Катализатор в ЗГI и ЗГII Со-молибдат (10—15%) на Al_2O_3, в ЗГIII MoO_3 на Al_2O_3, удаляемый из системы H_2, получают из газа после гидроочистки ЗГI. По примерной схеме газы после ЗГI, ЗГII и ЗГIII перед рециркуляцией в ЗГI и ЗГII очищают от избытка H_2S, сверх 2—2,5 об.%, путем промывки р-ром поглотителя H_2S, остаток H_2S в газе требуется для поддержания активности Со-молибдата. Примерные условия мягкой гидроочистки в ЗГI и ЗГII: т-ра 315—371°, давл. ~ 14 *кг/см²*, скорость сырья в ЗГI 8 *л* на 1 *л* катализатора в час, в ЗГII ~0,5; в ЗГIII 260—345°, 3,5—17,5 *кг/см²*, скорость сырья 4—12 *л* на 1 *л* катализатора в час. Основное назначение мягкой гидроочистки топлива — улучшение его стабильности, особенно в случае крекинг-продукта или смеси с ним, снижение содержания S в продукте гидроочистки не превышает 35%. А. Равикович

72554 П. Способ получения топливной смеси (Verfahren zur Herstellung eines Heizölgemisches) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 941216, 5.04.56

При получении смеси из не подвергавшейся разложению меркаптансодержащей фракции печного топлива (ПФ) и фракции, полученной при каталитич. разложении (КФ), путем очистки ПФ и промывки щелочью КФ, КФ перед контактированием с воздухом промывают щелочью, а ПФ очищают до медного числа 15—30, предпочтительно до 17—23 и полученные фракции смешивают. Из сырой нефти во фракционной колонне отбирают ПФ и газойлевую фракцию и подвергают каталитич. расщеплению для получения более низкокипящих продуктов и КФ. Очистку ПФ рекомендуется проводить в следующем порядке: ПФ сначала обрабатывают 0,2—1,0%, предпочтительно 0,5 об.%, NaOH с уд. в. 1,116, а затем 1—10%, предпочтительно 2—3 об.% NaOH с уд. в. 1,383—1,453, предпочтительно 1,498—1,563. Одновременно при сильном перемешивании пропускают воздух или другой O_2-содержащий газ. Т-ру поддерживают 27—66°, предпочтительно 49—52°. После удаления NaOH промывают ПФ водой. Б. Энглин

72555 П. Очистка ароматических углеводородов (Purification of aromatic hydrocarbons) [North Thames Gas Board]. Англ. пат. 735706, 24.08.55

Катализатор, содержащий 1—10% Pt и используемый при очистке ароматич. углеводородов, приготовляют распылением на инертный носитель (окись алюминия, каолин, алунд) водн. р-ра H_2PtCl_6 или водн. р-ров $Al(NO_3)_3$ и H_2PtCl_6, превращением последней в окись платины (I) смешением со сплавленным $NaNO_3$ и последующим промыванием водой и разбавлением HNO_3. I восстанавливают до металла нагреванием ее в присутствии H_2 в жидкости (напр., в спирте), которую затем отгоняют в атмосфере инертного газа. Кроме того, I можно получить нагреванием Pt в атмосфере O_2 под давлением или при обработке $PtCl_4$ щелочью и затем уксусной к-той. Катализатор может быть регенерирован нагреванием сначала в атмосфере воздуха, разб. инертным газом, а затем только в воздухе при т-ре 650°. Л. Иглицина

72556 П. Селективная экстракция легких углеводородов с высоким содержанием ароматических углеводородов и олефинов. Лангнер (Verfahren zur selektiven Extraktion von leichten Kohlenwasserstoffölen mit hohem Gehalt an Aromaten und Olefinen. Langner Hans) [Edeleanu G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948809, 6.09.56

Для повышения выхода рафината (Р) при очистке селективным р-рителем (СР), напр. SO_2, указанных углеводородов, напр. крекинг-газойля, низкотемпературной смолы коксования или их дистиллатов, сырье сначала смешивают с 200—1000 об.% Р, содержащего или не содержащего СР, а затем подвергают экстракции СР. Можно обработать углеводороды СР обычным порядком в экстракционной колонне (ЭК), экстракт поступает в промывную колонну (ПК), где промывается 200—1000 об.% Р; Р, полученный в ПК, поступает обратно в ЭК, где смешивается с находящимся там Р; часть Р, выводимого из ЭК, поступает в необходимом кол-ве на циркуляцию в ГК, а часть выводится из системы. Можно также Р из ПК смешивать с Р из ЭК в отдельной емкости-смесителе и часть смеси направлять на циркуляцию в ПК, а избыток выводить из системы. А Равикович

72557 П. Процесс обесцвечивания и дезодорации нефтяных парафинов. Бейлли, Хитчкокс (Process for desolorizing and deodorizing petroleum waxes. Bailly Randolph M., Hitchcox Harold F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2733188, 31.01.56

Метод очистки парафинов, получаемых из нефтей обычными методами депарафинизации, обезмасливания и хим. обработки, состоит: в нагревании парафина выше т-ры плавления; смешении с 0,005—0,5 вес.% ингибитора для улучшения цвета и запаха парафина; перколяции смеси при 70—95° через слой адсорбента при скорости фильтрования 1—3 *т* в час и с выходом 5—30 *т* парафина на 1 *т* адсорбента. Добавка ингибитора повышает выход, улучшает и стабилизирует цвет и запах парафина. Наиболее эффективными ингибиторами являются алкил-замещ. 2,4,6-фенолы, в которых алкильные группы в положениях 2 и 6 имеют 4—8 атомов С, алкильная группа в положении 4 имеет 1—5 атомов С. Особенно эффек-

XUM

тивны фенолы с третичными бутиловыми группами в положениях 2 и 6 и с нормальной алкильной группой с 1—5 атомами С в положении 4, напр. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (I). Применяются также ингибиторы 2-*трет*-бутил-4-метокси-фенол, N-лаурил-*п*-аминофенолы, 2,2-*бис*(2-окси-3-*трет*-бутил-5-метилфенил)-пропан. Пример обработки кристаллич. парафина. Масло депарафинировали р-рителем, парафиновый гач обезмасливали и обрабатывали H_2SO_4. Одну часть очищ. парафина разгоняли в вакууме на 33%-ные головную и боковую фракции и 34%-ный остаток. К другой части того же парафина добавляли 0,01% антиокислителя I и разгоняли так же, как неингибированный парафин. Оба 34%-ные остатка перколировали через свежепрокаленный боксит с выходом 10 *т* обесцвеченного парафина на 1 *т* боксита. Цвет обоих остатков был +30 по Сейболту, но в то время как ингибированный остаток выдерживал испытание на запах, неингибированный его не выдерживал; в ингибированном остатке после перколяции не обнаружено следов ингибитора. Пример обработки петролатума. Обезмасленный и очищ. H_2SO_4 петролатум смешивали с 1,5 объемами лигроина и перколировали при 93° через аттапульгит. Другую часть того же петролатума ингибировали 0,01% I и так же перколировали. В том и другом случае было отобрано в процессе перколяции по 12 проб. Первые 9 проб ингибированного продукта имели хороший запах, последние 3 — плохой; 8 проб неингибированного продукта имели плохой запах и только 4 — хороший. Смесь проб 1—9 ингибированного продукта имела цвет по Таг-Робинзону, 16, те же пробы неингибированного — только 14,5. Ингибированные петролатумы значительно более стабильны к нагреванию. Даны схемы аппаратуры. Г. Марголина

72558 П. Получение нескользкого, укладываемого в горячем состоянии покрытия улиц из асфальта, смолы и битума, с добавлением гидрофильных веществ к битуму. Штегеман (Verfahren zur Herstellung rutschsicherer Asphalt-, Teer-und Bitumen-Straßen im Heißeinbau unter Beimischen von hydrophilen-Stoffen zum Bitumen. Stegemann Walter) [Phoenix Gummiwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 944961, 28.06.56

После укладки бутиминозного покрытия его обрабатывают паром или горячей водой, к которой добавлены соли и другие растворимые в-ва, или посыпают порошкообразным высокомолекулярным в-вом или же органич. в-вами с сильно гидрофильными свойствами. Битуминозное покрытие может состоять из 2 или нескольких слоев, причем верхний хорошо смачивается водой, тогда как нижний содержит обычный битум. К битуму верхнего слоя могут быть добавлены высокомолекулярные продукты, напр. полиизобутилен (оппанол). М. Энглин

72559 П. Получение водорода из газообразных и жидких алифатических углеводородов. Риндторф, Рушман, Брахт (Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff. Rindtorff Ermbrecht, Ruschmann Wilheim, Bracht Günter) [Bergwerksge-ssell-schaft HIBERNIA A.-G.]. Пат. ФРГ 944545, 21.06.56

Предметом исходного пат. ФРГ 934167 (РЖХим, 1956, 40719) является способ получения водорода из CH_4 или CH_4-содержащих газов с применением в качестве катализатора кокса, не пришедшего еще в соприкосновение с водой и воздухом. Данное дополнение к указанному пат. отличается тем, что вместо CH_4 или CH_4-содержащих газов применяются другие алифатич. газообразные и (или) жидкие углеводороды или их смеси. Эти углеводороды могут непосредственно подводиться к коксовому пирогу в коксовых печах. Процесс может проходить в присутствии водяного пара и с участием катализаторов. Предусматривается возможность получения необходимого для осуществления р-ции тепла путем сжигания углерода, образовавшегося при крекинге. В. Загребельная

72560 П. Производство высококачественного дизельного топлива. Банковский, Кауфман, Крафт (Herstellung von hochwertigem Dieselöl. Bankowski O., Kaufmann H. Kraft K.), Пат. ГДР 9600, 9.04.55

Для произ-ва высококачеств. дизельного топлива из природного или синтетич. сырья, кипящего в пределах дизельного топлива, из исходного сырья тем или иным известным методом полностью или частично удаляют парафиновые составные части нормального строения. Степень удаления их соответствует требованиям к цетановому числу и т-ре застывания. Для удаления *н*-парафинов предложена, в частности, экстрактивная кристаллизация с мочевиной, причем наряду с дизельными топливом получаются ценные высокопарафинистые масла. Л. Андреев

72561 П. Ингибиторы ржавления, добавляемые к углеводородным дистиллатам (Rostinhibitorgemisch für Kohlenwasserstoffdestillate) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 943185, 17.05.56

Смесь, препятствующая ржавлению оборудования нефтеперегонных з-дов от воздействия сырых нефтяных дистиллатов (Д), состоит из NH_4-солей алкилированных бензолов, в частности полипропиленбензола и NH_4-солей алкилфосфорной к-ты (напр., оксофосфорной к-ты, имеющей алкильный радикал C_8). На каждые 100 *м*³ Д добавляют 0,071—7,135 *кг* смеси. Указаны методы получения компонентов и сравнительные данные ингибирующего эффекта их. Н. Щеголев

72562 П. Восстановление окиси железа при синтезе углеводородов. Мак-Грат, Рубин (Reduction of iron oxide for use in the synthesis of hydrocarbons. McGrath Henry G., Rubin Louis C.) [The M. W. Kellog Co.]. Пат. США 2728786, 27.12.55

Газообразную реакционную смесь, состоящую из H_2 и CO, контактируют с тонкоизмельченным Fe-катализатором, содержащим щел. компонент, включает следующие стадии: непрерывный поток H_2 вверх через восстановительную зону (ВЗ) в контакте с окисью Fe, содержащей щел. компонент, с размерами частиц псевдоожиженного катализатора; поддержание линейной скорости газа в ВЗ достаточной для суспендирования частиц окиси Fe, содержащей щел. компонент, в газовом потоке в ВЗ; восстановление окиси Fe до элементарного металла при т-ре $> 260°$ и $< 371°$ под давл. 7 *ати* в течение ≤ 10 час., времени, достаточного для восстановления окиси Fe в элементарный металл, чем предупреждается спекание и агломерация окиси Fe во время восстановления; контактирование таким образом восстановленного Fe-катализатора с текущей вверх реакционной смесью, со скоростью, необходимой для суспендирования контактного материала в потоке реагентов при т-ре, обеспечивающей желательную каталитич. р-цию. Г. Марголина

72563 П. Плавленные твердые смазочные вещества. Уиллис, Гопкинс (Molded solid libricant members. Willis H. B., Hopkins H. S.) [Westinghouse Electric. Corp.]. Канадск. пат. 513534, 7.06.55

Для произ-ва плавленной твердой смазки смешивают 79,9—97,5 вес. ч. твердого смазочного в-ва материала (*а*), 20—0,5 вес. ч. порошка термореактивной смолы (*б*), 0,1—2 вес. ч. щел. стабилизатора (*в*). В качестве *а* берут тонкораздробленные дисульфиды, селениды и теллуриды Mo, W и Ti; *б* мочевиноальдегидные, меламиноальдегидные, полиэфирные и фе-

ХИМ

нольальдегидные смолы, смешанные с одним соединением, содержащим метиленовые группы (параформальдегид и гексаметилентетрамин); *в* — окиси, гидроокиси, карбонаты, и этилаты щел.-зем. металлов. Смесь *а*, *б*, *в* сплавляют нагреванием под давлением для возбуждения р-ции между ними, до образования твердого продукта, стабилизированного против появления кислотности. Л. Андреев

72564 П. **Обработка таллового масла окисями алкиленов** (Perfectionnements apportés aux procédés pour traiter de la résine liquide (huile de tall) avec des oxydes d'alcoylènes) [R. M. Hollingshead Corp.]. Франц. пат. 1057519, 9.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 32, 7518 (нем.)]

Приведен пример получения продуктов р-ции таллового масла с окисями алкилена для приготовления гидравлич. жидкостей (см пат. США 2588970). Ю. Вендельштейн

См. также: Общие вопросы 71074. Состав и свойства нефти и природных газов 71422, 71423. Хим. переработка нефти 72565, 72571. Катализаторы: крекинга 72085. Очистка нефтяных масел 72241. Сточные воды нефтеперерабатывающих заводов 72408—72412. Коррозия аппаратуры в нефтян. пром-сти 73386. Проф. заболевания рабочих бензинового произ-ва 73524. Алюмосиликатные катализаторы 72085

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

72565. **Химические продукты из нефтяного сырья. Йокота, Накаяма** (石油化學製品に就いて. 横田晋, 中山國男), コールタール, Кору тару, Coal Tar., 1954, 6, № 12, 17—23 (японск.) Обзор. Библ. 17 назв.

72566. **Гидрогенизация и гидрогенолиз. Арнолд** (Hydrogenation and hydrogenolysis. Arnold Melvin R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 9, Part II, 1629—1642 (англ.)

Обзор литературы за 1956 г. по разделам: гидрогенизации (Г) окислов углерода, оксосинтез, синтез NH_3, Г масел и жиров, Г ацетилена и других ненасыщ. соединений, Г нефти, угля и родственных продуктов, Г различных органич. соединений, основные исследования по каталитич. Г. Библ. 343 назв. А. Равикович

72567. **Каталитическое гидрирование. Шотине** (L'hydrogénation catalytique. Chotiner Henry), Oléagineux, 1957, 12, № 4, 207—213 (франц.)

Краткий обзор теорий гидрирования, электролитич. методов получения H_2, теорий катализа и методов получения Ni-катализаторов. Я. Кантор

72568. **Гидрирование ацетиленовых соединений. Котляревский И. Л.**, Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 4, 67—80

Обзор по селективному гидрированию ацетиленовых соединений в присутствии Pd-, Pt-, Ni-, Fe-катализаторов, Zn-пылью, Na, $LiAlH_4$, электролитич. или смешанным способом. Библ. 130 назв. Ю. Голынец

72569. **Получение химических продуктов окислением. Пауэрс** (Making chemicals by oxidation. Powers E. T.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 17, 74—76 (англ.)

Рассматривается влияние технологич. условий (т-ра, давление, отношение газ : воздух) при окислении этилена, пропилена, бутилена, пропана и бутана на выходы альдегидов, нормальных спиртов, изобутилового спирта, ацетона, к-т и т. д. И. Рожков

72570. **Реакции олефинов. Основные принципы постановки исследований. Лимидо Г.** (Limido) В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 5. М., Гостоптехиздат, 1956, 28—40

Обзор. Р-ции олефинов систематизированы по Баландину (см. РЖХим, 1957, 20462) и иллюстрированы исследованиями во Французском ин-те нефти примерами: присоединение Cl_2 или H_2SO_4 к C_2H_4, дегидрохлорирование хлорпроизводных, дегидратация спиртов, пиролиз C_2H_6. Библ. 20 назв. Ю. Голынец

72571. **Производство этилена и пропилена каталитической газификацией тяжелых жидких топлив. Патри, Луцаррета Е, Поль.** (Patry M., Luzarreta E., Paul C.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс, 5. М., Гостоптехиздат, 1956, 21—27

Обзор. Описаны полунепрерывный термич. и каталитич. циклич. процессы получения C_2H_4 и C_6H_6 из мазута, разработанные Бюро азотной пром-сти Франции. Даны технологич. схемы и пример, в котором из 1 *т* тяжелого топлива № 2 получают 275 *кг* олефиновых углеводородов. Ю. Голынец

72572. **Состояние и задачи научных исследований в области хлорирования и нитрования газообразных углеводородов. Топчиев А. В. Кренцель Б. А.** В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов, М., АН СССР, 1956, 277—288

Рассматривается состояние научных исследований в области хлорирования и нитрования газообразных углеводородов, перечисляются основные направления научных исследований в этой области в ближайшие годы. Б. Энглин

72573. **Динамика синтеза хлористого этилидена. Фальковский В. Б., Сурикова М. А.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 12, 1889—1891

$CH_3CH{=}Cl_2$ получают с колич. выходом р-цией газообразных $CH_2{=}CHCl$ и HCl в присутствии р-ра безводн. $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$. Исследовалось влияние размеров барботажной колонны и скорости газов на степень конверсии. Смесь стехиометрич. кол-в $CH_2{=}CHCl$ и HCl поступала в испытываемую барботажную колонну, наполненную 10%-ным р-ром безводн. $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ и оборудованную барботером (стеклянный диск с 10—15 отверстиями, размером 1—2 *мм*), помещенным внизу колонны. При опытах начальная скорость газов по отношению к полному сечению колонны менялась в пределах 15—186 $см^3/см^2$ в 1 мин.; объем реакционной смеси после барботажа в зависимости от высоты барботажного слоя и скорости газов уменьшался в 14—83 раза. Таким образом р-цию проводили при практически постоянном давлении реагирующих в-в и сильном уменьшении их объема, вследствие поглощения. Результаты показывают, что степень поглощения газовой смеси выражается уравнением $H:S = 88 \cdot \omega^{0,16}$, где H — высота барботажного слоя в *мм*; ω — скорость газа, отнесенная к полному сечению колонны в $см^3/см^2$ в 1 мин.; $S = \ln V_н/V_к$; $V_н$ — начальная и $V_к$ — конечная объемные скорости газовой смеси на входе и выходе из барботажного слоя. Значения $H:S$ в исследованных условиях менялись от 137 до 207 *мм*. В. Уфимцев

72574. **Получение масляного альдегида методом совмещения контактного дегидрирования *н*-бутилового и изомеризации кротилового спиртов. Флид Р. М., Ряшенцева М. А.**, Ж. прикл. хим., 1956, 29, № 10, 1580—1584

Способ получения *н*-C_3H_7CHO (I) из «бутиловой фракции», содержащей 90—92% *н*-C_4H_9OH (II) и 8—10% кротилового спирта (III), получаемой в произ-ве дивинила по методу Лебедева, состоит в совмещении процесса дегидрирования II и изомеризации III при нагревании смеси над Cu-катализатором (К) (способ приготовления не приведен) при 250—310° по схеме: $CH_3(CH_2)_2CH_2OH \rightleftarrows CH_3(CH_2)_2CHO + H_2$ и

$CH_3CH{=}CHCH_2OH \rightarrow CH_3(CH_2)_2CHO$. Изучена зависимость выхода I и степени изомеризации III от т-ры, объемной скорости, длительности работы и условий регенерации К. Установлено, что оптимальными условиями р-ции являются: т-ра 280°, объемная скорость 1,2 *л* жидкого спирта на 1 *л* К в 1 час. Выход I составляет 35—37% по отношению к пропущенным спиртам и 95—98% по отношению к прореагировавшим. Исследования проводились с «бутиловой фракцией» ($n^{20}D$ 1,4020, d_4^{20} 0,8118, т. кип. 114—119/751 *мм*, бромное число 16,07; содержание III 7,23%) в горизонтальной печи с авторегулировкой т-ры ± 1°. Термопара в чехле, впаянном внутрь кварцевой контактной трубки, помещалась в середине слоя катализатора. Для предварительного обогрева пропускаемых паров перед катализатором помещался слой кварцевой насадки; смесь спиртов подавали из автоматич. бюретки. Продукты р-ции, проходя через холодильник, охлаждаемый водой, конденсировались в приемнике и в ловушке, охлаждаемой сухим льдом. Используемый для р-ции К восстанавливали при 300—320° электролитич. H_2, очищенным от следов O_2. Регенерацию К (через 50 час. работы) проводили окислением воздухом, очищ. от пыли и воды, при 60—70° с постепенным повышением т-ры до 300—320° в течение 4 час. с последующим восстановлением H_2. Полученный катализат подвергали разгонке на колонке эффективностью 40 теоретич. тарелок. Катализат состоит из I (т. кип. 72—75°) и II (т. кип. 115—118°). Альдегид не содержит непредельных соединений. Приведен ряд таблиц. А. Дабагова

72575. **Производство уксусного ангидрида. Левек** (Manufacture of acetic anhydride. Leveque Elie), Chem. Age India, 1957, 8, № 1, 59—63 (англ.)

Рассмотрены современные методы получения $(CH_3CO)_2O$ (I), а именно: р-цией C_2H_2 с CH_3COOH и разложением полученного этилидендиацетата, термич. дегидратацией CH_3COOH, пиролизом ацетона до кетена и окислением CH_3CHO. Приведены схемы применения CH_3COOH и I в произ-ве ацетилцеллюлозы и регенерации I из отработанной разб. CH_3COOH. Библ. 22 назв. В. Уфимцев

72576. **Окисление циклогексана в жидкой фазе воздухом под давлением. I. Влияние условий реакции на индукционный период. II. Скорость поглощения кислорода в период роста цепи и образование перекиси. III. Влияние давления и температуры реакции на состав продуктов окисления. Ота, Тэдзука** (シクロヘキサンの液相加壓空氣酸化に關する研究．第1報．誘粋期に對する反應條件の影響．第2報．定常連鎖進行期の酸素吸收速度，および過酸化物の生成について．第3報．酸化生成物の組成に對する反應壓および反應温度の影響．太田暢人，手塚高），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 9, 641—643; № 10, 723—725; 725—728 (японск.)

I. Циклогексан (I) окисляют в автоклаве воздухом при 120—180° и 7—24 *ат* и исследуют изменения состава выделяющихся газов. Реакционное давление, парц. давление O_2 и скорость потока воздуха не влияют на продолжительность индукционного периода (ИП) и на кол-во абсорбированного O_2, но изменение т-ры влияет на эти величины. Найдено, что металлич. соли нафтеновой к-ты действуют на сокращение ИП в следующем порядке: Co, Cr > Mn > Fe, Al > Pb не катализаторы Hg, U, Zn, Ni >> Cu.

II. Скорость абсорбции кислорода I при 150° пропорциональна парц. давлению O_2 и возрастает с повышением т-ры, особенно при т-рах ∠ 140°. Присутствие очень малого кол-ва Co, Mn, Ni, Zn, Pb, Fe, Hg, U, Al или Cu не влияет на скорость окисления. Значительное кол-во O_2, абсорбированного в течение ИП р-ции, расходуется на образование перекисей, но вслед за этим скорость образования перекисей понижается. Обсуждается влияние Co-солей, вызывающих сокращение ИП, и Cu-солей, удлиняющих ИП.

III. Исследован выход циклогексанола (II) и циклогексанона (III) при окислении I воздухом в присутствии нафтената Co при 150° и 8,0—23,4 *ат* в течение ⩽ 5 час. Максим. выход II + III зависит от давления р-ции, напр. 55% при 23,4 *ат* через 2 часа. Кол-во выделившихся газов (CO и CO_2) незначительно. В пределах 130—190° максим. выход II и III постигнут при 140—170°. Chem. Abstrs, 1955, 49, № 13, 8675; № 15, 10201. Katsuya Inouye

72577. **О взаимодействии горючих с серой. V. Зависимость скорости образования сероуглерода от температуры и давления паров серы. Адан-Жиронн** (Sur la thioréactivité des combustibles. V. Expression de la vitesse de formation du sulfure de carbone, en fonction de la pression de soufre et de la température et méchanisme de la réaction. Adam-Gironne Jean), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 10, 1234—1237 (франц.)

Экспериментальные данные, полученные при изучении скорости р-ции между C и парами S (см. часть IV, РЖХим, 1957, 30034), связаны между собой соотношением: $M = [10^{4.2}\exp(-40000/4{,}57T)P] / [1 + 10^{-2}\exp(15000/4{,}57T)P]$, где M — кол-во образующегося CS_2, *моль/мин. ат. г*C. Предложены две схемы механизма р-ции, причем обе находятся в согласии с эксперим. данными. Э. Тукачинская

72578. **Получение додецилбензола и его структура. Асахара** (ドデシルベンゼンの合成およびその構造．淺原照三，高木行雄），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 2, 147—153 (японск.)

1-додецен (I), т. кип. 96°/15 *мм*, обрабатывают C_6H_6 (мол. отношение $C_6H_6 : I = 3—10$) 3,5—5 час. в присутствии $AlCl_3$ и $CHCl_3$, CCl_4 или C_2HCl_3 при 10, 30 или 60° для получения додецилбензола (II), т. кип. 148—150°/5 *мм*, выход 30—72%. Лучший выход получен при мол. отношении $C_6H_6 : I = 6$ при 60° в присутствии катализатора $AlCl_3 : CCl_4$ (мол. отношение 2). Приготовлены образцы чистых 1-, 2-, 3-, 4-, 5- и 6-фенилдодеканов (III), изучена их ИК-абсорбция. Сопоставление результатов показывает, что полученный II состоит в основном из 2- и 3-изомеров III, и, кроме того, содержит небольшие кол-ва 4- и 5-изомеров. 5-изомер III обнаружен также масспектроскопич. анализом.

Chem. Abstr, 1955, 49, № 20, 13922b. Kotsuya Inouye

72579. **Распад фенилированных парафинов. Сообщение XVIII. Алиев Ш. Б.**, Эсэрлэри. Азэрб. политехн. инст., Тр. Азерб. политехн. ин-та, 1956, вып. 2. 5—15 (рез. азерб.)

Исследовались условия хлорирования пластового газа, состоящего из пропана и бутанов, с целью получения 1,2- и 1,3-дихлорзамещ. Полученные хлориды в присутствии $AlCl_3$ конденсировали с C_6H_6, получали моноалкилбензолы и фенилированные парафины. Обзор литературы по распаду дибензила. Сообщение XVII см. РЖХим, 1955, 34411. Б. Энглин

72580. **Сравнительное изучение различных способов получения пиперонилового спирта. Тиле, Паломо, Мартинес** (Estudio comparativo sobre la obtencion de alcohol piperonilico por caminos distintos. Thiele Wolfgang E., Palomo Berta, Martinez Héctor), Ciencia, 1955, 15, № 6—8, 167—168 (исп.; рез. нем.).

Изучены три способа получения пиперонилового спирта (I), применяемого как полупродукт, а) каталитич. гидрированием пиперонала (II) при ∼ 20°

ХИМ

и 2—3 *ат*, б) при 60—100° и давл. ~ 40 *ат*, и в) перекрестной р-цией Канниццаро в присутствии CH_2O. Установлено что I хорошего качества получается при поглощении H_2, значительно превышающем теоретич. необходимое кол-во. II перед гидрированием перегоняют в вакууме в пределах 2°, получаемый I с т. пл. 51°, кипит в вакууме в пределах 2°. I, приготовленный гидрированием, при дальнейших синтезах дает выход продуктов на ~ 10% больше, чем I, получаемый по Канниццаро. Методом гидрирования I получают с выходом ~ 90—92%, по способу Канниццаро — с выходом 65—68%. Экономически выгодней вести гидрирование II при ~ 40 *ат* и 70—90°. Приведены результаты, получаемые при изменении условий. Для осуществления р-ции Канниццаро 5 *кг* KOH растворяют в 7,5 *л* абс. CH_3OH и при 60° добавляют смесь 4,5 *кг* II, 3 *л* формалина и 3 *л* CH_3OH. Во время прибавления поддерживают т-ру 60—70°, затем смесь перемешивают при этой т-ре еще 3 часа. На следующий день отгоняют CH_3OH (под конец в вакууме), к остатку прибавляют 9 *л* холодной воды, смесь охлаждают. Верхний слой отделяют, нижний слой экстрагируют C_6H_6. Экстракт промывают водой, сушат Na_2SO_4 и отгоняют C_6H_6, остаток прибавляют к верхнему слою. К неочищ. I прибавляют горячую воду, при охлаждении получают кристаллич. I. Эту операцию повторяют, пока вода не станет почти нейтр. Воду отгоняют вместе с C_6H_6. И. Гонсалес

72581 Д. Потенциометрическое исследование промышленного процесса гидратации ацетилена по Кучерову. Кальфус М. К. Автореф. дисс. канд. хим. н., Казахск. ун-т. Карагандинск. з-д синтетич. каучука, Алма-Ата, 1957

72582 С. *н*-Бутиловый спирт (*n*-Butanol). Англ. стандарт, B. S. № 508, 1956 (англ.)

72583 С. Этилацетат (Ethyl acetate), Англ. стандарт B. S. № 553; 1956 (англ.)

72584 С. *н*-Бутилацетат (*n*-Butyl acetate). Англ. стандарт B. S. № 551: 1956 (англ.)

72585 П. Способ получения соединений диацетиленового ряда окислением производных одновалентной меди ацетиленового ряда солями двухвалентной меди. Кестнер (Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Diacetylenreihe durch Oxydation von Cuproverbindungen der Acetylenreihe mit Cupriverbindungen. Kästner Daniel) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)]. Пат. ФРГ 871004, 19.03.53 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 12, 8712 (англ.)].

Cu^{1+}-производные ацетиленовых соединений, содержащих 1 атом H у C≡C связи и хотя бы одну группу, способствующую растворимости в воде, окисляются Cu^{2+}-солями при обычной или пониженной т-ре в соединения ряда $(C{\equiv}CH)_2$. Р-р 17,1 *г* кристаллич. $CuCl_2$ и 58,7 *г* NH_4Cl в 195 *мл* воды растирают с 12 *г* Cu^{1+}-соли $CH{\equiv}CCH_2OH$ при 0° — 5°. Через 1—2 часа соль полностью растворяется. Экстракцией эфиром получают $(C{\equiv}CCH_2OH)_2$, выход 80%, т. пл. 113°. Аналогично получают $[C{\equiv}CCH_2N(CH_3)_2]_2$, т. кип. 125—130°/15 *мм* и $(C{\equiv}CCOOH)_2$. В. Смит

72586 П. Способ получения галоидных алкилов. Бериш (Verfahren zur Herstellung von Halogenalkylen in der Gasphase. Behrisch Curt). Пат. ГДР 12204, 1.10.56

Галоидные алкилы (в особенности бромиды) получают действием галоидоводорода на пары алифатич. спирта. Оба компонента в отношении, близком к стехиометрич., пропускают при 100—400° (лучше 200—300°) через трубку, наполненную кольцами Рашига. Получаемые CH_3Br, C_2H_5Br и *изо*-$C_5H_{11}Br$ не требуют дополнительной очистки. При выходе из реактора пары CH_3Br улавливают CH_3OH или другим спиртом, пары C_2H_5Br и *изо*-$C_5H_{11}Br$ пропускают в ледяную воду. Суточная производительность трубки длиной 1000 *мм* и внутренним диам. 30 *мм* равна 60 *кг* спирт. р-ра, содержащего 25% CH_3Br. Увеличение диаметра трубки повышает производительность. Н. Дабагов

72587 П. Способ получения олефинов, содержащих фтор и водород. Гёрриг, Мошель, Йонас (Verfahren zur Herstellung Fluor und Wasserstoff enthaltender Olefine. Goerrig Dieter, Moschel Wilhelm, Jonas Heinz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 952713, 22.11.56

Олефины, содержащие F и H, получают из галоидпарафинов, содержащих F и атомы других галоидов, напр. из CF_3CFCl_2, CF_3CFBr_2, $CF_2ClCFCl_2$, $CF_2BrCFClBr$ и $CF_2BrCFBr_2$, при умеренном нагревании в присутствии к-ты и воды обработкой металлич. восстанавливающими средствами. Р-цию лучше проводить при 40—80°, в качестве восстановителя можно применять активные металлы и их амальгамы (Zn и, в особенности, Na-амальгаму) и для связывания образующейся HF применять H_3BO_3. Смесь 250 *мл* $CF_2BrCFClBr$, 0,75 *л* конц. H_2SO_4 и 3 *л* воды при 60—65° сильно размешивают со слоем Na-амальгамы ~ 5 *см* высоты; газовая смесь, удаляемая через колонку, верхняя часть которой охлаждается до —40°, содержит (в об. %) — C_2F_3H 20—25, C_2F_3Cl ~ 2 и H_2 ~ 75. Полученные фторэтилены непрерывно поглощают жидким р-рителем, дробной перегонкой которого выделяют $CF_2{=}CFH$, выход ~ 90%, т. кип. от —51 до —50°, уд. в. 1,27. Hg-амальгама при помощи насоса циркулирует через электролитич. ячейку, в которой обогащается Na (условия электролиза: 30°, 4 *в*, 100 *а*, поверхность электрода 250 *см*²). Смесь 250 *мл* CF_3CClBr_2, 0,667 *л* конц. H_2SO_4, 3 *л* воды и 200 *г* B_2O_3 при 65—70° аналогично обрабатывают Na-амальгамой, отходящие газы удаляют через колонку, охлаждаемую до —60°, улавливание и дробную перегонку фторолефинов проводят под небольшим давлением. В отходящих газах содержится (в об. %): $CF_2{=}CH_2$ ~ 20, $CF_2{=}CHCl$ ~5 и H_2 ~ 75; выход $CF_2{=}CH_2$ ~ 75%, т. кип. от —84 до —83°. В. Уфимцев

72588 П. Способ получения производных *н*-масляного альдегида. Ямада, Тихата, Цуруи (ブチルアルデヒド誘導體の製造法. 山田俊一, 千畑一郎, 鶴井龍也), [田邊製藥株式會社, Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 124, 11.01.54

Вещества общей ф-лы $RNHC(R')(COOC_2H_5)CH_2CH_2$-CHO получают р-цией соединения общей ф-лы $RNHCH(R')COOC_2H_5$ с акролеином (I) в присутствии катализатора (неорганич. соль или основание) в среде инертного р-рителя, напр., спирта или ароматич. углеводорода. К суспензии 1 моля этилового эфира ацетамидомалоновой к-ты (II) в 300—400 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,05—0,1 моля KOH, а затем при размешивании приливают по каплям 1 моль I, несколько часов нагревают при т-ре < 40°, фильтруют, подкисляют CH_3COOH, прибавляют фенилгидразин и нагревают до 50°, отфильтровывают и промывают C_6H_6 фенилгидразон γ-ацетамидо-γ,γ-дикарбэтокси-*н*-масляного альдегида, выход 70—80%, т. пл. 140—141°. Те же результаты дает применение NaOH, $Ba(OH)_2$, NaCN или $NaNH_2$. Аналогично получают 2,4-динитрофенилгидразон γ-ацетамидо-γ-циан-γ-карбэтокси-*н*-масляного альдегида, т. пл. 196—197°. При проведении р-ции II с I в присутствии 0,1 моля поташа или соды выходы продукта уменьшаются до 60—70%. С. Петрова

72589 П. Способ получения насыщенных жирных кислот из метилалкилкетонов. Камада, Кудо (メチルアルキルケトンより飽和脂肪酸の製法. 鎌田英

XUM

男，工藤士郎） [協和醱酵工業株式會社, Кёва хакко когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3476, 15.06.54.

При получении насыщ. жирных к-т окислением метилалкилкетонов Na-гипохлоритом (I) образуются побочные продукты (ПП) р-ции, представляющие собой галоидпроизводные жирных к-т. ПП предлагается превращать в жирные к-ты заменой галоида на атом H действием H_2 под давлением над Ni-катализатором; р-ция идет только в присутствии щелочи, в противном случае происходит отравление катализатора. *Изо*-$C_4H_9COCH_3$ прибавляют 1 час при перемешивании в 25%-ный водн. р-р I, взятый в 1,2-кратном кол-ве от теоретич. необходимого, продолжают р-цию 30 мин. при 50°, после охлаждения отделяют $CHCl_3$, водн. слой подкисляют H_2SO_4. Перегонкой выделяют чистую *изо*-C_4H_9COOH (II) и высококипящие ПП в кол-ве 15% от веса II. К 100 *кг* этих ПП прибавляют 60 *кг* NaOH в виде 20%-ного р-ра, смесь помещают в автоклав, прибавляют 1 *кг* Ni на силикагеле, нагревают 6 час. при 100° и давлении H_2 20 *ат*, р-р подкисляют H_2SO_4 и выделяют 80 *кг* чистой II. Окисляя в тех же условиях $C_5H_{11}COCH_3$, выделяют чистую $C_5H_{11}COOH$ (III) и ПП (20% от веса III). К 100 *кг* полученных ПП прибавляют 20%-ный р-р 70 *кг* NaOH, смесь нагревают под давлением H_2 в присутствии Ni на силикагеле, получают 70 *кг* III. $C_2H_5COCH_3$ окисляют 25%-ным р-ром I, отделяют $CHCl_3$, водн. р-р подкисляют H_2SO_4 и несколько раз экстрагируют этилацетатом, экстракт перегоняют. Получают 80%-ную C_2H_5COOH и ПП (7% от веса к-ты). К 100 *кг* этих ПП прибавляют 20%-ный водн. р-р 55 *кг* NaOH, Ni на силикагеле и нагревают под давлением H_2. Получают 85 *кг* чистой C_2H_5COOH. 490 *кг* окиси мезитила в течение 50 мин. прибавляют к 18%-ному р-ру I, взятому в 1,2-кратном кол-ве от теоретич. необходимого, поддерживая т-ру р-ции ~ 50%, перемешивают еще 1 час, отделяют $CHCl_3$, водн. слой подкисляют конц. H_2SO_4 и отфильтровывают 295 *кг* диметилакриловой к-ты, т. пл. 69—70°. Фильтрат экстрагируют 2 раза 4000 *л* C_6H_6, органич. слой обрабатывают 15%-ным р-ром 270 *кг* NaOH, к щел. слою прибавляют 15 *кг* NaOH, 1 *кг* Ni на силикагеле и нагревают 8 час. при 100° и давлении H_2 200 *ат*, подкислением р-ра и перегонкой выделяют 90 *кг* II. В. Каратаев

72590 П. Способ производства ангидридов алифатических кислот карбонилированием сложных эфиров. Реппе, Фридерих (Process for the production of aliphatic acid anhydrides by carbonylation of esters. Reppe Walter, Friederich Herbert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2730546, 10.01.56

Способ произ-ва алифатич. к-т, их ангидридов и сложных эфиров состоит в том, что сложный эфир алифатич. к-ты, включающей 1—4 атома С, и спирта с таким же числом атомов С или смесь таких эфиров обрабатывают CO при 70—250° и давл. >50 *ат*, лучше 200—300 *ат* (можно до 700—800 *ат*), в присутствии Co-катализатора в кол-ве 0,01—3% (считая на Co) от веса исходных в-в. Р-ция идет по схеме: $RCOOR' + CO \rightarrow RCOOOCR'$. При проведении этой р-ции в присутствии воды или спирта получаются к-ты или сложные эфиры. Катализатором (К) служит комплекс $CoBr_2$ или CoJ_2 с бромидами или йодидами третичных или четвертичных аммониевых или фосфониевых оснований, напр. $[(C_2H_5)_3(C_4H_9)N]_2CoBr_4$, $[(CH_3)_3(C_6H_{11})N]_2CoBr_4$, $[(C_5H_5N)(C_4H_9)]_2CoBr_4$. Процесс проводят периодически или непрерывно с рециркуляцией смеси газов, содержащей CO. Во вращающийся автоклав помещают смесь 50 вес. ч. CH_3COOCH_3, 50 вес. ч. N-метилпирролидона, 10 вес. ч. К, состоящего из 2 вес. ч. безводн. $CoBr_2$, 3 вес. ч. $(C_2H_5)_4NJ$ и 5 вес. ч. $[(C_6H_5)_3(C_4H_9)P]Br$, подают смесь CO и H_2 (10 : 1 по объему) до 200 *ат* и выдерживают 15 час. при 180°. Разгонкой смеси получают 18 вес. ч. $(CH_3CO)_2O$. И. Шалавина

72591 П. Способ получения эфиров полиенкарбоновых кислот конденсацией эфиров γ-галоидкислот с α,β-ненасыщенными кетонами. Дорп, Аренс, Инхоффен (Verfahren zur Herstellung von Polyencarbonsäureestern durch Kondensation von γ-Halogencarbonsäureestern mit α,β-ungesättigten Ketonen. Dorp David Adriann van, Arens Josef Ferdinand, Inhoffen Hans-Herloff) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 893051, 12.11.53 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 12, 8712 (англ.)]

Доп. к пат. ФРГ 883749 (см. РЖХим, 1956, 44696). Способ получения эфиров полиенкарбоновых к-т конденсацией α,β-ненасыщ. кетонов с эфирами γ-галоидкротоновых к-т в присутствии Zn или Mg улучшен за счет обработки неочищ. смеси эфиров дегидратирующими агентами [PBr_3, P_2O_5, безводн. $(COOH)_2$, C_6H_5NCO], последующим омылением получают ненасыщ. к-ты. 30 *г* метилгептенона, 48 *г* $BrCH_2CH{=}CHCOOC_2H_5$ кипятят с 18,5 *г* Zn-стружки в 80 *мл* C_6H_6, свободного от тиофена, затем обрабатывают льдом и 2 н. H_2SO_4. Бензольный слой отделяют, промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат над $CaCl_2$, C_6H_6 отгоняют. Перегонкой остатка получают 19,5 *г* фракции с т. кип. 124—140°/1,5 *мм*. Р-р этой фракции в 30 *мл* абс. C_6H_6 нагревают с 15 *г* P_2O_5 при 100°, темный осадок отфильтровывают, р-р фракционируют в вакууме. 10,7 *г* маслянистой фракции с т. кип. 111—125° растворяют в 35 *мл* 90%-ного C_2H_5OH, содержащего 3,7 *г* KOH, смесь нагревают, подкисляют H_2SO_4, экстрагируют эфиром, экстракт промывают, сушат, р-ритель удаляют. Остаток растирают с петр. эфиром. Получают 1,7 *г* $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCH{=}CHCOOH$ [или $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH{=}C(CH_3)-CH_2CH{=}CHCOOH$], т. пл. 113,5—114°. В. Смит

72592 П. Способ выделения водонерастворимых алифатических или циклоалифатических поликарбоновых кислот из их смесей с другими водонерастворимыми органическими веществами. Коше (Verfahren zur Abtrennung von wasserunlöslichen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäuren aus ihren Gemischen mit wasserunlöslichen organischen Bestandteilen. Kosche Harst) [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 949651, 27.09.56

Указанные поликарбоновые к-ты (ПК) общей ф-лы $R_x(COOH)_n$ (R — органич. остаток, преимущественно радикал углеводорода с x атомами С; $x = 0—40$, преимущественно 3—35; n — целое число $\geqslant 2$, преимущественно 2—7) выделяют из их смесей извлечением 5—70%-ной (лучше 10—50%-ной) водн. HCOOH; содержащиеся в полученном экстракте примеси отделяют перед выделением из экстракта ПК. Разбавление применяемой HCOOH увеличивает избирательность ее как р-рителя ПК. Экстрагирование проводят при 50—100°, но можно работать и под давлением при т-рах > 100° (напр. 250°); применяют молярные соотношения HCOOH: ПК $\geqslant 2$, но обычно работают при соотношениях 10—500 (лучше 10—100). 57,2 *г* смеси из 80% брассиловой к-ты (I) и 20% стеариновой к-ты, кислотное число (КЧ) смеси 403,5, расплавляют и вводят в нагреваемую трубку, наполненную 300 *мл* 30%-ной водн. HCOOH, и при 90—99° перемешивают ~30 мин. со слоем HCOOH под обратным холодильником продуванием воздуха через пористое дно трубки; затем отстаивают и нижний слой экстракта удаляют, вновь вводят 300 *мл* 30%-ной HCOOH и повторяют процесс. После 8-кратного извлечения, 13,2 *г* оставшегося масляного слоя содержат 4,3% I, КЧ 238. Экстракт охлаждают до ~ 20° и отфильтровывают 41,2 *г* I; в фильтрате остается 3,8 *г* I, большую часть

XUM

которой можно выделить упариванием фильтрата до 500 *мл*, разбавлением 500 *мл* воды, повторным упариванием до 500 *мл* и охлаждением. Приведены еще 7 примеров выделения дикарбоновых к-т, напр., I, себациновой и пропан-2,2-диадипиновой к-ты из их технич. смесей. В. Уфимцев

72593 П. Способ получения α-аминокислот. Токиёси, Мисима (α-アミノ酸の製法. 時女正方, 三島芳雄) [株式會社武藏野化學研究所, Кабусики кайся мусасино кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 8677, 28.12.54

При получении α-аминокислот (I) омылением α-аминонитрилов (II) щелочами выделение I из их солей со щел. металлами затруднено. Для этой цели применялись ионообменные смолы (ИС), что позволяет получать I с высоким выходом в условиях промышленного произ-ва. Омыляя аминонитрилы в присутствии щелочей и прибавляя слабокислую катионообменную ИС, удаляют ион щел. металла и освобождают I; так как р-ры щел. солей I имеют pH > 8, а свободная I — pH ~ 6, то для избирательной адсорбции катионов подходящими являются только ИС, активной группой которых является остаток фосфорной к-ты, COOH- или OH-группа. Водн. р-р 152 *кг* H_2NCH_2CN насыщают NH_3 при 10° и при перемешивании постепенно прибавляют 5%-ный водн. р-р 107 *кг* NaOH при 50°; после окончания р-ции NH_3 удаляют в вакууме или кипячением, р-р обесцвечивают и обрабатывают ИС, содержащей активную группу COOH, удаляют ИС, концентрированием р-ра выделяют 173 *кг* H_2NCH_2COOH. 55%-ный водн. р-р 220 *кг* $CH_3CH(NH_2)CN$ насыщают NH_3 при 10° и вводят в нагретый до 50° 25%-ный водн. р-р 125 *кг* NaOH; по окончании р-ции NH_3 удаляют, к р-ру прибавляют воду до объема 3000 *л* и обрабатывают ИС, содержащей активную группу OH. Отделяют ИС, р-р обесцвечивают, концентрируют и охлаждают, получают 250 *кг* $CH_3CH(NH_2)COOH$. В. Каратаев

72594 П. Способ получения ε-аминокапроновой кислоты. Шефлер, Цукале, Диссингер (Verfahren zur Herstellung von ε-Aminocapronsäure. Schäffler Alfred, Zukale Walter, Dissinger Kurt). Пат. ГДР 12150, 22.09.56

ε-Аминокапроновую к-ту (I) получают из отходов произ-ва ε-капролактама (II), в особенности из кубового остатка от перегонки II, омылением H_2SO_4 и нейтр-цией NH_3 для превращения II в I; $(NH_4)_2SO_4$ отделяют обработкой водорастворимым спиртом (CH_3OH), а окрашивающие примеси удаляют обработкой окислителями или адсорбентами, напр., активным углем или карбораффином. Процесс может быть непрерывным; регенерируемый спирт применяют непосредственно для осаждения $(NH_4)_2SO_4$. 100 *кг* кубового остатка от перегонки II растворяют в 150 *л* воды и нагревают 6 час. при 100—102° с 90 *кг* конц. H_2SO_4, по охлаждении до 20° разбавляют водой до уд. в. 1,15, вводят NH_3-газ до pH 8—8,5 и размешивают с 2300 *л* безводн. CH_3OH. К отфильтрованному или отцентрифугированному желтому или коричневому р-ру прибавляют 6 *л* 30%-ной H_2O_2 и оставляют стоять 12—24 часа, упаривают до начала кристаллизации, отфильтровывают или отцентрифугировывают I и промывают безводн. CH_3OH, получают 20—25 *кг* I, т. пл. 201—202°, зольность < 0,2%. Приведены еще 2 примера получения I с дополнительным осаждением ионов SO_4^{2-} обработкой $Ba(OH)_2$ и схема технологич. процесса получения I по непрерывному методу. В. Уфимцев

72595 П. Способ получения молекулярных соединений алифатических ω-аминокислот с галогенидами щелочно-земельных металлов. Нагасава, Такани, Йокои, Цуката, Мангё (脂肪酸ω-アミノ酸とハロゲン化アルカリ土類金屬との分子化合物の製造方法. 長澤不二男, 高木鋭一, 横井[illegible], 塚田裕三, 萬行光男) [三菱化成工業株式會社 Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7749, 22.11.54

Указанные в-ва получают при обработке алифатич. ω-аминокислот галогенидами щел.-зем. металлов. 13,1 *г* $H_2N(CH_2)_5COOH$ (I) и 5,9 *г* $CaBr_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в небольшом кол-ве воды, нагревают 20 мин. на водяной бане, прибавляют 10-кратное (по отношению к воде) кол-во 99%-ного спирта; при стоянии на холоду выпадает 16 *г* $4I \cdot CaBr_2$, выход 88,5%, пластинки или палочки, т. пл. 189—191° (из 99%-ного сп.). Аналогично с 5,5 *г* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ получают 15,5 *г* $4I \cdot CaCl_2$, выход 89%; с 6,2 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ — 16,2 *г* $4I \cdot BaCl_2$, т. пл. 212—214°; с 6,7 *г* $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ — 14,8 *г* $4I \cdot SrCl_2$, т. пл. 197—199°; из 15,9 *г* $H_2N(CH_2)_6COOH$ (II) и 5,9 *г* $CaBr_2 \cdot 2H_2O$ — 19,0 *г* $4II \cdot CaBr_2$, т. пл. 203—204°; из 15,9 *г* II и 5,5 *г* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 16,6 *г* 4 II. $CaCl_2$, т. пл. 206—208°. К р-ру 10 *г* ε-капролактама в 70 *мл* воды прибавляют 3,6 *г* $Ca(OH)_2$ и нагревают в автоклаве 5 час. при 140°, фильтруют, к фильтрату прибавляют 3,65 *мл* 35%-ной HCl, насыщают CO_2 и кипятят ~ 15 мин., по охлаждении отделяют $CaCO_3$, фильтрат упаривают в вакууме, прибавляют 100 *мл* абс. спирта, отфильтровывают, промывают и сушат $4I \cdot CaCl_2$, выход 89%. К р-ру 5 *г* $H_2N(CH_2)_5COOCH_3$ в 10 *мл* CH_3OH и 70 *мл* воды прибавляют 1,5 *г* $Ca(OH)_2$, нагревают в автоклаве 5 час. при 140°, фильтруют, к фильтрату прибавляют 1,48 *мл* 35%-ной HCl, насыщают CO_2 и кипятят 10 мин., по охлаждении отделяют $CaCO_3$, фильтрат упаривают в вакууме и прибавлением 50 *мл* абс. спирта выделяют 4,6 *г* $4I \cdot CaCl_2$, т. пл. 206—208° (из абс. сп.). В. Уфимцев

72596 П. β-Карбонилзамещенные уреиды. Эйделсон (Beta-carbonyl-substituted ureides. Adelson David E.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2713066, 12.07.55

Аллофанилзамещенные кетоны и сложные эфиры карбоновых к-т получают р-цией при ~ 50—350° биурета с кетонами, дикетонами, эфирами карбоновых или дикарбоновых к-т, содержащими только C, H и O (эфирный или карбонильный), имеющими ⩽ 57 атомов C и несущими подвижный атом H в α-положении к карбонильному атому C, причем выделяется NH_3, а аллофанильная группа встает на место подвижного атома H. Л. Герман

72597 П. Способ получения алифатических и циклоалифатических мононитроуглеводородов. Вельц, Гильтгес (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und cycloaliphatischen Mononitrokohlenwasserstoffen. Welz Harry, Giltges Aloys) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 942444, 3.05.56

Указанные мононитроуглеводороды, производные жидких при нормальных условиях углеводородов, получают р-цией этих углеводородов с HNO_3 или нитратами в жидкой фазе при нагревании под давлением; нитрование проводят непрерывным путем по противоточному методу. В вертикальную трубу (диам. 50 *мм*, длина 2000 *мм*) из кислотоупорной стали с насадкой при предварительном нагреве до т-ры 130°/30 *ати* в месте, лежащем на 200 *мм* ниже верхнего конца трубы, вводят 23 *кг/час* $Al(NO_3)_3$, а в месте, лежащем на 200 *мм* выше нижнего конца трубы, 30 *кг/час* циклогексана (I). Т-ру реакционного пространства поддерживают 155—160°. Снизу трубы удаляют 18,7 *кг/час* смеси, содержащей 250 *г/час* органич. побочных продуктов, $Al(NO_3)_3$, и основные Al-нитраты; для регенерации этой смеси отгоняют 1,5 *кг/час* воды и прибавляют 5,8 *кг/час* ~ 99%-ной HNO_3, после чего смесь, содержащую регенерированный $Al(NO_3)_3$, вновь вводят в процесс. Из верхнего конца трубы удаляют органич. продукт р-ции, из которого отгоняют

11,5 *кг/час* I и с добавлением 18,5 *кг/час* свежего I вновь вводят в процесс. 20 *кг/час* получаемого остатка, содержащего 14 *кг/час* I, 4,6 *кг/час* нитроциклогексана, 0,9 *кг/час* циклогексилнитрита и циклогексанола и 0,5 *кг/час* динитроциклогексана и карбоновых к-т, разделяют перегонкой в вакууме. Приведены аналогичные примеры нитрования гептановой фракции и циклопентана. При проведении этих р-ций в аналогичных условиях, но с применением параллельного тока, уменьшается кол-во мононитропродукта и увеличивается кол-во побочных в-в и динитропродуктов. В. Уфимцев

72598 П. **Способ получения хлорметиламинов.** **Бёме, Мундлос** (Verfahren zur Herstellung von Chlormethylaminen. Böhme Horst, Mundlos Eberhard) [Farbwerke Hoeschst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 951269, 25.10.56

Хлорметиламины общей ф-лы $ClCH_2N(R)R'$ (R и R' — незамещ. или фенилзамещ. алкилы или R + R' вместе с атомом N могут быть остатком гидрированного гетероциклич. кольца) получают обработкой Cl_2 тетраалкилированного диаминометана в присутствии р-рителя и отсутствие влаги. Полученные в-ва очень реакционны и пригодны в качестве промежуточных продуктов. К р-ру 10 *г* *бис*-пиперидинометана в 100 *мл* сухого CCl_4 в отсутствие воздуха при размешивании приливают р-р 3,8 *г* Cl_2 в 30 *мл* CCl_4; происходит экзотермич. р-ция, при которой выпадает N-хлорметилпиперидин, разлагающийся в присутствии влаги на хлоргидрат пиперидина и CH_2O. Из фильтрата фракционной перегонкой выделяют получаемый в качестве побочного продукта N-хлорпиперидин, выход 75%, т. кип. 42°/12 *мм*. Аналогично из тетра-(*н*-пропил)-метилендиамина получают хлорметил-ди-(*н*-пропил)-амин; из тетраизопропилметилендиамина — кристаллич. хлорметилдиизопропиламин; из тетра-(*н*-бутил)-метилендиамина — хлорметил-ди-(*н*-бутил)-амин (масло). Р-р 10 *г* тетрабензилметилендиамина в 60 *мл* CCl_4 смешивают с р-ром 1.8 *г* Cl_2 в 35 *мл* CCl_4 и отфильтровывают хлорметилдибензиламин. Аналогично из р-ра 14,4 *г* тетраметилдиаминометана в 40 *мл* CCl_4 и р-ра 10 *г* Cl_2 в 70 *мл* CCl_4 получают хлорметилдиметиламин; из р-ра 10 *г* тетраэтилдиаминометана в 30 *мл* CCl_4 и р-ра 4,5 *г* Cl_2 в 60 *мл* CCl_4 при 0° получают хлорметилдиэтиламин. В. Уфимцев

72599 П. **Способ получения четвертичных аммониевых солей *бис*-(аминоалкокси)-алканов** (Verfahren zur Herstellung einer quaternären Ammoniumverbindung eines Bis-aminoalkoxy-alkans) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 299245—299248, 16.08.54 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 10, 7125 (англ.)]

3,88 ч. 1,10-*бис*-(β-бромэтокси)-декана, 20 объемн. ч. сухого ацетона (I) и 2,5 ч. чистого $(CH_3)_2NC_4H_9$ (II) нагревали в ампуле 14 час. при 90—100°. Получен $[(CH_2)_5OCH_2CH_2N(CH_3)_2C_4H_9]_2Br_2$, т. пл. 155° (из смеси CH_3OH с бутаноном) (пат. 299245). Аналогично из 1,11-*бис*-(β-бромэтокси)-ундекана, I и II получен $CH_2[(CH_2)_5OCH_2CH_2N(CH_3)_2C_4H_9]_2Br_2$, т. пл. 127—128° (из смеси CH_3OH с бутаноном) (пат. 299246). Из 1,12-*бис*-(β-бромметокси)-додекана, I и II получен $[(CH_2)_6OCH_2CH_2N(CH_3)_2C_4H_9]_2Br_2$, т. пл. 138—142° (из смеси CH_3OH с бутаноном) (пат. 299247). Из 1,13-*бис*-(β-бромэтокси)-тридекана, I и II получен $CH_2[(CH_2)_6$-$CH_2[(CH_2)_6OCH_2CH_2N(CH_3)_2C_4H_9]_2Br_2$, т. пл. 138—142° (из CH_3OH с бутаноном) (пат. 299248). В. Смит

72600 П. **Способ получения акрилонитрила.** **Фудзисаки, Такэмото** (アクリルニトリル法製造] 藤崎誼 達, 竹本 唎)會工化社旭株式業の. . 成 Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7420, 15.10.55

Акрилонитрил (I) получают введением смеси C_2H_2 и HCN в водн. р-р катализатора (К) (р-р Cu_2Cl_2 и NH_4Cl, подкисленный HCl). При прибавлении к этому р-ру 1—13% $Cu_2(CN)_2$, считая на Cu_2Cl_2, выход I значительно увеличивается. В р-р 1440 ч. Cu_2Cl_2, и 760 ч. NH_4Cl и 1220 ч. воды прибавляют HCl до pH 2, нагревают до ~ 85° и в течение 80 час. вводят смесь 1 объемн. ч. HCN и 5 объемн. ч. C_2H_2 со скоростью 80 *л/час*, получают 65-ный I, выход 81%, считая на HCl; после 400 час. работы К выходы I понижаются до 62%. При прибавлении к свежеприготовленному р-ру К из 1400 ч. Cu_2Cl_2 40 ч. $Cu_2(CN)_2$ получают 78%-ный I, выход 98%, а после 1000 час. работы этого К выходы I понижаются до 82%. При введении в р-р свежеприготовленного первого К в течение 50 час. смеси 1 объемн. ч. HCN и 3,5 объемн. ч. C_2H_2 со скоростью 100 *л/час* получают 63%-ный I, выход 76%. К р-ру К, полученного из 1280 ч. Cu_2Cl_2, прибавляют 160 ч. $Cu_2(CN)_2$, после чего при проведении р-ции в аналогичных условиях получают 81%-ный I, выход 97%, после 100 час. работы этого К выходы I понижаются только до 83%. С. Петрова

72601 П. **Способ очистки акрилонитрила** (Process of refining acrylonitrile by distillation) [Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag]. Англ. пат. 739084, 26.10.55

Акрилонитрил (I), содержащий небольшие кол-ва дивинилацетилена (II) (напр., 0,3—1%) и воды (напр. 3%), очищают дистилляцией на ректификационной колонне (РК), поддерживая в головной части РК содержание воды 20—300% от кол-ва II и т-ру 65—70°; при этом отгоняется тройной азеотроп I — II — вода. Кубовым остатком является I, свободный от II. Если неочищ. I насыщен водой, то содержание воды в РК регулируют выведением богатого водой бокового погона из РК; если неочищ. I содержит < 2% воды, ее добавляют до начала перегонки. Неочищ. I можно предварительно фракционировать для удаления высококипящих примесей; богатый водой боковой погон из главной РК может быть введен в предварительную РК. Неочищ. I, полученный каталитич. р-цией C_2H_2 и HCN, перегоняют на предварительной РК, где, в основном, удаляют воду, высшие полимеры C_2H_2, цианбутадиен и нитрил молочной к-ты. Полученный в виде отгона I, содержащий 0,5% II, вводят в основную РК, представляющую собой медную трубу (высота 2 *м*, диам. 8 *см*), наполненную кольцами Рашига, с вводом, расположенным в средней части. Обогащенную водой жидкость выводят с тарелки, находящейся на 15 *см* выше указанного ввода. Т-ру в головной части РК поддерживают 67—68°. I, содержащий 0,15% II, выводят из РК на уровне ~ 0,6 *м* ниже ввода и перегоняют на другой РК, добавляя 0,3% воды. Содержание II в конечном продукте 0,02%. И. Шилавина

72602 П. **Способ получения насыщенных и ненасыщенных нитрилов.** **Диксон, Коуэн** (Verfahren zur Herstellung von gesättigten und ungesättigten Nitrilen. Dixon James Kenneth, Cowen Frank M.) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 886303, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 33, 7783 (нем.)]

Олефины вводят в р-цию с ClCN или BrCN в присутствии $AlCl_3$, $AlBr_3$ или BF_3; при т-ре < 25° получают главным образом насыщ. нитрилы, содержащие Cl или Br, при т-ре > 25° — ненасыщ. нитрилы. Приведены примеры: пропилен → 3-хлорбутиронитрил, т. кип. 59—61°/11,5 *мм*, или смесь *цис*- и *транс*-$CH_3CH{=}CHCN$, т. кип. 111°/6 *мм*; бутилен-1 → 3-хлорпентаннитрил, т. кип. 59—59,5°/5—6 *мм*, или смесь *цис*- и *транс*-2-пентеннитрила, т. кип. 125—143°; бутилен-2 → 2-метил-3-хлорбутиронитрил, т. кип. 55°/5—6 *мм*, или $CH_3CH{=}C(CH_3)CN$, т. кип. 37°/30 *мм*, *транс*-$CH_3CH{=}C(CH_3)CN$, т. кип. 49—50°/30 *мм* и 3-хлор-2-метил-

XUM

бутиронитрил, т. кип. 69—73°/15—16 *мм*; циклогексен → смесь *цис-* и *транс*-1-циан-2-хлорциклогексана, т. кип. 90—92°/3 *мм* или 1-циан-1-циклогексен, т. кип. 54°/3 *мм*; октен-1 → нитрил β-хлорпеларгоновой к-ты, т. кип. 88—89°/1,5 *мм* или *цис*-2-ноненнитрил, т. кип. 58°/2 *мм*, *транс*-2-ноненнитрил, т. кип. 68—70°/2 *мм*; додецен-1 → 3-хлортридеканнитрил, т. кип. 114°—116°/1 *мм*, или *цис*-2-тридеценнитрил, т. кип. 86—88°/1 *мм*, *транс*-2-тридеценнитрил, т. кип. 98—99°/1 *мм*.

O. Müller — Meiningen

72603 П. Способ продления периода работоспособности катализатора, содержащего одновалентную медь, применяемого при производстве акрилонитрила. Плэтт (アクリロニトリルの合成に於ける第1銅鹽觸媒の活性壽命を長くする方法.ポレットダニエル)[チバシ,リミテッド, Ciba Ltd]. Японск. пат. 1832, 7.04.54

В непрерывном процессе получения акрилонитрила (I) р-цией HCN с C_2H_2, разб. N_2, активность 5 *л* жидкого катализатора Ньюлэнда, содержащего (в %): воды 35,2, Cu_2Cl_2 40,8, NH_4Cl 22, Cu-порошка 0,6 и конц. HCl 1,4, поддерживают ⩾ 4 недель пропусканием части потока HCN, C_2H_2 и катализатора через ионообменную установку, содержащую неорганич. адсорбент, напр. активированный животный или кровяной уголь или активную землю. При произ-ве I примеси C_2H_2 образуют маслянистые смолы, меняющие окраску катализатора от желтой до черной; эти смолы поглощаются абсорбентом, и катализатор очищается. Приведены схема и описание установки для получения I, с применением указанного катализатора, с выходами I 75—80% на вошедший в р-цию C_2H_2 и 80—85% на вошедший в р-цию HCN. С. Петрова

72604 П. Способ получения амидов цианкарбоновых кислот. Хага, Саваи (シアノカルボン酸アミドの製造方法. 芳賀竹荒,澤井政信) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касай когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8678, 28.12.54

Нагреванием хлоргидратов иминоэфиров цианкарбоновых к-т общей ф-лы $NC(CH_2)_nC(OR){=}NH \cdot HCl$ (R — алкил) в р-рителе или без него получают соответствующие амиды цианкарбоновых к-т общей ф-лы $NC(CH_2)_n CONH_2$ с отщеплением галоидалкила общей ф-лы RCl. В смесь 54 *г* адипонитрила (I), 20 *мл* CH_3OH и 100 *мл* эфира при 0° вводят 18,3 *г* сухого HCl-газа, оставляют на 16 час., причем образуется хлоргидрат иминометилового эфира цианвалериановой к-ты (II, к-та). Из смеси отгоняют эфир, прибавляют 150 *мл* C_6H_6 и при перемешивании нагревают при 50°, отгоняя образующийся CH_3Cl (проба на образование N-метилсахарина, т. пл. 132°, с Na-солью сахарина), затем кипятят еще 30 мин. до завершения р-ции (твердый хлоргидрат превращается в маслообразный амид II). К реакционной смеси прибавляют воду, амид II растворяется, а непрореагировавший I остается в бензольном слое. Перегонкой бензольного слоя выделяют 12 *г* I, т. пл. 140—143°. Водн. слой отделяют, нейтрализуют содой, отгоняют воду и перегонкой остатка получают 42 *г* амида II, выход 78% или с учетом непрореагировавшего I 85%, т. кип. 196—198°/7 *мм*, т. пл. 62—64°. В других примерах после образования в смеси иминометилового эфира II отгоняют эфир, после чего остаток подвергают следующей обработке: а) прибавляют 100 *мл* ацетона, сильно кипятят 20 мин., причем хлоргидрат превращается в амид II, растворяющийся в ацетоне, кипятят 2 часа до окончания выделения CH_3Cl и еще ∼ 1 час, после чего ацетон отгоняют. Остаток обрабатывают 100 *мл* воды, извлекают бензолом непрореагировавший I, из бензольного слоя выделяют 9 *г* I, а из водн. слоя 46 *г* амида II (выход 83% или с учетом непрореагировавшего I 88%); б) прибавляют 100 *мл* $CHCl_3$, нагревают, причем хлоргидрат по мере р-ции почти полностью растворяется, по окончании выделения CH_3Cl кипятят еще ∼ 1 час, $CHCl_3$ отгоняют, прибавляют C_6H_6 и воду и выделяют 10 *г* I и 45 *г* амида II, выход 82 или 87% соответственно; в) удаляют р-ритель и остаток при перемешивании нагревают при 70—80° до окончания разложения, после чего прибавляют 100 *мл* воды и C_6H_6, выделяют 10 *г* I и 40 *г* амида II, выход 72 и 77% соответственно. В смесь 48 *г* $NCCH_2CH_2CN$, 24 *мл* CH_3OH и 150 *мл* эфира при 0° вводят 13 *г* сухого HCl-газа, оставляют на 16 час., образующийся хлоргидрат иминометилового эфира цианпропионовой к-ты разлагают при нагревании, после чего C_6H_6 отгоняют, остаток растворяют в бутилацетате (остается 10 *г* непрореагировавшего $NCCH_2CH_2CN$), а затем из р-ра выделяют 39 *г* $NCCH_2CH_2CONH_2$, выход 83%, т. пл. 96—97,5°. В. У.

72605 П. Способ получения амида тиомуравьиной кислоты. Омия, Хиноки (チオ蟻酸アミドの製造法. 大宮利通, 檜木義昭) [日本曹達株式會社, Нихон сода кабусики кайся]. Японск. пат. 8675, 28.12.54

Реакцию $HCONH_2$ (I) с P_2S_5 проводят в присутствии карбонатов щел. или щел.-зем. металлов, взятых в кол-ве 10—40% от веса P_2S_5. Карбонаты связывают побочные смолообразные продукты, катализируют р-цию и, благодаря выделению CO_2, облегчают перемешивание реакционной массы. Р-цию проводят в среде этилацетата (II) без применения большого избытка P_2S_5. Смешивают 5 *г* I с 25 *мл* II, при перемешивании и охлаждении понемногу прибавляют смесь 7,4 *г* P_2S_5 и 2 *г* безводн. K_2CO_3, через 30 мин. перемешивание прекращают, нагревают массу до 20—30°; жидкость вспенивается, продукт р-ции всплывает и затвердевает, его разбивают в порошок и продолжают перемешивание 4 часа; отфильтровывают осадок, фильтрат концентрируют при остаточном давл. 60 *мм* и получают 5,2 *г* амида тиомуравьиной к-ты (III), при охлаждении он кристаллизуется, выход чистого III 57,4% (степень чистоты 75%); в тех же условиях с Na_2CO_3 и $CaCO_3$ выход III соответственно 55,5% и 45,2%. Смешивают 12 *кг* I и 50 *кг* II, добавляют в течение 1 часа тремя порциями смесь 14,4 *кг* P_2S_5 и 4,8 *кг* безводн. K_2CO_3 при перемешивании и т-ре от 0° до 10°; через 1 час перемешивание прекращают, всплывший на поверхность твердый продукт раздробляют и продолжают перемешивание в течение 4 час., отфильтровывают осадок, упариванием фильтрата при 60 *мм* получают 11,7 *кг* продукта, выход чистого III 52,4% (степень чистоты 72,6%). В. Каратаев

72606 П. Ксантогенатоалкансульфонаты и получаемые из них меркаптопроизводные (Xanthogenatoalkanesulphonates, and mercapto compounds derived therefrom) [Unilever, Ltd]. Англ. пат. 738625, 19.10.55

Новые алкилксантогенатоалкансульфонаты металлов ф-лы $ROC({=}S)SRSO_3M$, где M — металл (лучше щел. металл), R — алкиленовая группа нормального строения с 1—5 (лучше 1—4) атомами C, R′ — алкил (лучше с 2 атомами C), получают р-цией галоидалкансульфоната ф-лы $XRSO_3M$, где X — галоид (лучше Cl или Br), с алкилксантогенатом ф-лы $R'OC({=}S)SM$. Образующиеся продукты р-цией с азотистыми основаниями, имеющими хотя бы 1 атом H у N, могут быть превращены в меркаптоалкансульфонаты; напр. р-ция с NH_4OH приводит к $HSRSO_3M$ и ксантамидату ф-лы $R'OC({=}S)NH_2$. Аналогичные продукты образуются при использовании CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, $C_2H_5NH_2$, $C_4H_9NH_2$. Пропусканием р-ра меркаптосульфоната в инертном р-рителе (напр., воде) через катионообменную смолу получают свободные сульфокислоты. Меркаптосульфонаты превращают в другие соли пропусканием их р-ров через катионообменную смолу, где подвижными являются отличные от H катионы. Сво-

бодные меркаптосульфокислоты могут быть превращены в соли р-цией с основаниями, напр., NH_4OH, $NaOH$, $HOCH_2CH_2NH_2$, $C_2H_5NH_2$. Р-цией насыщ. водн. р-ров Na-соли β-бромэтансульфокислоты с этилксантогенатом Na (или K) при т-ре ~ 20° получают кристаллич. Na-соль этил-β-ксантогенатоэтансульфокислоты, которую растворяют в водно-спирт. р-ре NH_3, реакционную массу упаривают досуха, экстрагируют смесью эфира и спирта для выделения этилксантамината; оставшийся β-меркаптоэтансульфонат Na в виде его водн. р-ра обрабатывают катионообменной смолой и получают свободную меркаптосульфокислоту, которую превращают в ее NH_4-соль. Na-соль бутил-β-ксантогенатоэтансульфокислоты указанным методом получают из Na-соли бромэтансульфокислоты и бутилксантогената Na. Применяющиеся как исходные в-ва галоидалкансульфонаты синтезируют р-цией дигалоидалканов с водорастворимыми сульфитами ф-лы M_2SO_3 или со смесью эквимолярных кол-в водорастворимого метабисульфита и гидроокиси того же металла. Напр., р-р сульфита Na постепенно добавляют к избытку кипящего водн. спирт. р-ра этиленбромида, получают Na-соль β-бромэтансульфокислоты.

И. Шалавина

72607 П. Сернокислые эфиры ацилированных глюкамидов. Шварц (Sulfuric esters of acylated glucamines. Schwartz Anthony M.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2717894, 13.09.55 (англ.)

Глюкамиды ф-лы $RR'NCH_2[CH(OH)]_4CH_2OH$ (I), где R — насыщ. или ненасыщ. ацил, содержащий 8—18 атомов C, R′ — H или алкил с 1—6 атомами C, превращают в соответствующие сернокислые эфиры обработкой HSO_3NH_2, $H_2SO_4 \cdot SO_3$, $H_2SO_4 \cdot H_2NCONH_2$, но лучше $ClSO_3H$. К р-ру 23,5 *г* I (R — олеоил, R′ — CH_3) в 75 *мл* диэтилцеллосольва, охлаждаемому до 30°, прибавляют по каплям в течение 10 мин. 4—5 *мл* $ClSO_3H$; р-р нейтрализуют NaOH, р-ритель отгоняют, сухой остаток экстрагируют горячим C_2H_5OH, горячий р-р фильтруют и упаривают. Получают Na-соль эфира, сульфогруппа которого находится в положении 6, с примесью диэфира. Этот же продукт получают обработкой указанного глюкамида смесью 100 ч. 95%-ной H_2SO_4 и 20 ч. мочевины. Аналогично получены эфиры H_2SO_4 из следующих I (указаны к-та, соответствующая R, и R′): к-та кокосового масла, H; олеиновая к-та, *изо*-C_3H_7; лауриновая к-та, CH_3; пальмитиновая к-та, C_2H_5; миристиновая к-та, CH_3; к-та кокосового масла, *изо*-C_3H_7.

И. Шалавина

72608 П. Способ получения триалкилгалоидсиланов. Кумата, Курияграва (トリアルキル ハロゲノシランの製造法·熊 誠, 廚川守) [東京芝浦電氣株式會社, Токё сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 7314, 9.11.54

Триалкилгалоидсиланы получают обработкой галоидами соответствующих гексаалкилдисиланов. 84 *г* гексаметилдисилана (I), т. кип. 111—112°, растворяют в 150 *мл* CCl_4, пропусканием N_2 вытесняют воздух и вводят сухой Cl_2 до прекращения поглощения, нагревают до 40° для удаления избытка Cl_2 и перегонкой на насадочной колонке (эффективность ~ 20 теоретич. тарелок) выделяют $(CH_3)_3SiCl$, выход ~ 100%, т. кип. ~57°. К 15 *г* I при перемешивании и охлаждении ледяной водой в течение 1 часа приливают 16 *г* сухого Br_2; перегонкой выделяют 29,3 *г* $(CH_3)_3SiBr$, выход 93,4%, т. кип. 79,6—80°. К р-ру 54,7 *г* I в 100 *мл* C_6H_5Br при перемешивании и охлаждении льдом в течение 2 час. приливают р-р 14 *мл* Br_2 в 20 *мл* C_6H_5Br, после чего перегонкой выделяют 95,5 *г* $(CH_3)_3SiBr$, т. кип. 78—83°. К 15 *г* триметилтриэтилдисилана (т. кип. 150—160°; получен р-цией CH_3Cl с Cu—Si-сплавом и этилированием реакционной смеси) в 30 *мл* C_2H_5Br приливают р-р 4 *мл* Br_2 в 16 *мл* C_2H_5Br и кипятят ~ 1 час, перегонкой на колонке с насадкой выделяют 8,8 *мл* фракции А (т. кип. 110—113°, d_4^{20} 1,188, содержание Br 45,6%) и 9 *мл* фракции Б (т. кип. 139—140°, d_4^{20} 1,131, Br 44,5%). Из фракции А повторным фракционированием выделяют $(CH_3)_2(C_2H_5)SiBr$, т. кип. 110,4°, а из фракции Б — $(CH_3)(C_2H_5)_2SiBr$, т. кип. 140,9°. Смесь 11 *г* I с 19 *г* J_2 осторожно нагревают и кипятят 2 часа на водяной бане, фракционной перегонкой выделяют 28 *г* $(CH_3)_3SiJ$, выход 93%, т. кип. 106—107,5°.

С. Петрова

72609 П. Соли органосиланолов. Кларк (Salts of organosilanols. Clark Harold A.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2732390, 24.01.56

Соединения ф-лы $(MO)_aO_bSiCH_2Si(CH_3)(OM)_cO_d$, где M — щел. металл, $a = 1—3$, $b = (3—a)/2$, $c = 1$ или 2, $d = (2—c)/2$, обладающие водоотталкивающими свойствами и применяющиеся для обработки кремнийсодержащих строительных материалов (напр., бетона), а также изделий из стеклянного волокна, металла, дерева, бумаги получают гидролизом $Cl_3SiCH_2Si(CH_3)Cl_2$ (образующегося как побочный продукт в р-ции CH_3Cl и Si) и обработкой получающегося геля гидроокисью щел. металла. Р-цию со щелочью проводят в смешивающемся с водой р-рителе (спирт, диоксан и др.), что ускоряет процесс. Если необходимо, соли могут быть выделены в сухом состоянии упариванием воды и р-рителя. 1 моль $Cl_3SiCH_2Si(CH_3)Cl_2$ помещают в смесь воды со льдом. Образующийся неклейкий гель промывают водой и сушат ~ 12 час. при 110°. Гель кипятят с 2 молями NaOH, 160 *г* воды и 50 *г* CH_3OH. Получающийся р-р разбавляют водой до 3%-ного содержания в нем соли. Указанный процесс можно проводить, употребляя 4 моля NaOH. Получены соли ф-л $(NaO)OSiCH_2Si(CH_3)O_{0,5}(ONa)$ и $(NaO)_2O_{0,5}SiCH_2Si(CH_3)(ONa)_2$. В целях придания материалам водоотталкивающих свойств лучше употреблять для их обработки 1—5%-ный водн. р-р указанных в-в. Приведена методика нанесения водоотталкивающих соединений на материалы.

И. Шалавина

72610 П. Способ расщепления тетраалкилортосиликатов. Герман, Круг (Verfahren zur Aufspaltung von Tetraalkylorthosilikaten. Herrmann Willy O., Krug Anton) [Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 945982, 19.07.56

Тетраалкилортосиликаты расщепляют нагреванием в паровой фазе при т-ре выше их т-ры кипения (преимущественно при 500—600°) в присутствии катализаторов (HCl, хлорсодержащие соединения, отщепляющие HCl при обработке водяным паром или хлориды металлов II главной группы периодической системы) или без них. Применяют безводн. исходные в-ва. В числе продуктов расщепления с хорошими выходами получают фракцию, содержащую алкильные эфиры пиро-, мета- и полиметакремневой к-ты. В нагретую до 600° трубку из тугоплавкого стекла (длина ~ 900 *мм*, диам. 25 *мм*) вводят по каплям 100 *г* $Si(OC_2H_5)_4$ (I) со скоростью ~ 30 *г/час*, конденсируют 97,7 *г* продуктов расщепления, а в трубке остается 2,7 *г* остатка. При перегонке выделяют 9 *г* C_2H_5OH, 16 *г* фракции с т. кип. 125—220°/12 *мм*, состоящей в основном из $Si_2O(OC_2H_5)_6$ (т. кип. 125—160°/12 *мм*) и ~60 *г* исходного I (т. кип. 60°/12 *мм*). При аналогичной обработке, но в присутствии 150 *мл* пемзы, пропитанной 10% кристаллич. $MgCl_2$ и прокаленной при 600°, получают 18 *г* C_2H_5OH, 35,5 *г* фракции с т. кип. 130—270°/14 *мм*, содержащей в основном $Si_2O(OC_2H_5)_6$, а также $Si_4O_4(OC_2H_5)_8$ (т. кип. 160—190°/14 *мм*) и мономерный $SiO(OC_2H_5)_2$ (т. кип. 240—270°/14 *мм*), 24,5 *г* I, и 3,5 *г* остатка. Приведено еще 10 аналогичных примеров с применением в качестве исходных в-в I и тетрабутилортосиликата.

В. Уфимцев

72611 П. Диспропорционирование производных алкоксисиланов. Эриксон, Уагнер (Disproportionation of alkoxy silane derivatives. Erickson Charles E., Wagner George H.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2735861, 21.02.56

$SiHCl_3$ при т-ре выше его т-ры кипения ($\geqslant 300°$) диспропорционируется с образованием $SiCl_4$ и SiH_2Cl_2. Применение катализаторов (кислых галогенидов, напр., $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$) ускоряет процесс и увеличивает выход. Проведением процесса при 400° в течение 2 час. в присутствии $AlCl_3$ получают SiH_2Cl_2 с выходом 15%. Р-цию проводят в автоклаве или пропусканием паров $SiHCl_3$ над слоем катализатора. Непрореагировавший $SiHCl_3$ снова вводят в процесс. Аналогичное диспропорционирование претерпевают триалкоксисиланы. При 6-часовом кипячении (130—135°) 56 *г* $SiH(OC_2H_5)_3$ с 0,1 *г* $AlCl_3$ получается, наряду с другими продуктами, $SiH_2(OC_2H_5)_2$, выход 16%. В этих же условиях из триизопропоксисилана получают диизопропоксисилан. Аналогичным способом можно диспропорционировать моно- и дизамещ. силаны. И. Шалавина

72612 П. Способ получения гидроперекисей. Табэ, Ясима (ヒドロ過酸化物製造法. 田邊浦郎, 矢島一癇) [三井化學工業株式會社, Мицуи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2372, 11.04.55

Пропусканием O_2 или газов, содержащих O_2, через изопропилбензол (**I**) или *n*-изопропилтолуол (**II**) в присутствии воды и кобальтиамминосолей (катализатор) получают гидроперекись **I** (**Ia**) или гидроперекись **II** (**IIa**) соответственно. В смесь 86 ч. **II**, 100 ч. воды и 0,7 ч. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (**III**) при 85° при сильном перемешивании пропускают O_2 со скоростью 2 *л/мин* на каждый 1 *кг* **II**, получают **IIa**, выход за 34 часа 32,3%. Аналогично получают **IIa** (приведены кол-ва в-в, прибавляемых к 86 ч. **II** и 100 ч. воды, длительность обработки и выходы **IIa**; остальные условия без изменений): а) 0,7 ч. **III**, 0,07 ч. **IIa** и NaOH до pH 8,4, 6 час., 32,6%; б) 1 ч. $[Co(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2]Cl_3$, 0,07 ч. **IIa** и NaOH до pH 9,2, 16 час., 30,4%; в) 0,7 ч. $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4$, 17,5 час., 32,6%; г) 0,67 ч. $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]Cl_3$, 13 час., 27,4%. В смесь 86 ч. **I**, 100 ч. воды и 0,5 ч. **III** при 85° при сильном перемешивании пропускают O_2 со скоростью 1 *л/мин* на каждый 1 *кг* **I**, получают **Ia**, выход за 30 час. 30,3%. Аналогично с прибавлением 0,7 ч. **III**, 0,07 ч. **Ia** и NaOH до pH 9,2 получают **Ia**, выход за 13 час. 31,3% и за 20 час. 36,3%.

С. Петрова

72613 П. Способ получения циклических кеталей из пирокатехина и кетонов. Вейссенборн (Verfahren zur Herstellung cyclischer Ketale aus Brenzkatechin und Ketonen. Weissenborn Albert) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 11613, 7.05.56

Циклические кетали из пирокатехина (**I**) и кетонов (К) получают кипячением смеси реагентов в присутствии кислых катализаторов, причем т-ру р-ции поддерживают возможно более высокой тем, что К добавляют постепенно, а образующуюся воду отделяют в виде азеотропа с К. После отделения воды К возвращают в р-цию. 150 ч. **I** кипятят 10—15 час. при 1 *ата* с 150—450 ч. гептанона-2 (**II**) и 3 ч. H_2SO_4, конц. H_3PO_4 или их смеси, или с 5 ч. активированной отбельной земли, содержащей указанное кол-во адсорбированных к-т. Т-ра кипения в зависимости от кол-ва **II** и длительности проведения р-ции 150—190°. После прекращения отделения воды добавляют 3 ч. Na_2CO_3 и отгоняют **II**. При 120—125°/10—12 *мм* переходит смесь кеталя с непрореагировавшим **I**, откуда **I** выделяют кристаллизацией. Кеталь освобождают от следов **I** обработкой щелочью при нагревании. Получают 25—35 ч. **I** и 175—200 ч. кеталя (80—85%, считая на **I**). 150 ч. **I** нагревают до кипения со 150 ч. $[(CH_3)_2CH]_2CO$ и в течение 10 час. прибавляют 5 ч. 50%-ной смеси конц. H_3PO_4 и H_2SO_4. После того, как т-ра возрастет со 160° до 170°, добавляют в течение 15 час. 50 ч. $[(CH_3)_2CH]_2CO$, в результате чего т-ра достигает 180—190°. При этом отделяется 21—22 ч. воды. Затем добавляют 5 ч. Na_2CO_3 и выделяют кеталь. Выход кеталя 175—200 ч. (80—95%, считая на **I**), непрореагировавшего **I** 20—30 ч. Аналогично могут быть получены кетали из циклогексанона, циклопентанона, диизобутилкетона, ацетофенона, этилизопропилкетона.

Б. Дяткин

72614 П. Замещенные фталимиды (Substituted phthalimides) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 735048, 10.06.55

4-Фталимидобензохинон, его N-β-оксиэтильное производное, 4-фталимидо-α-нафтохинон, 4-фталимидо-β-нафтохинон и 5-(β-хлор-β-цианэтил)-фталимид получают р-цией диазотированного 4-аминофталимида (**I**) или N-β-оксиэтильного производного **I** с соответствующим хиноном или акрилонитрилом в присутствии Cu-соединения ($CuCl_2$). Для р-ции можно применять хинон, хлорбензохинон, 2,3-диметилбензохинон, *трет*-бутилбензохинон, фенилбензохинон, α- и β-нафтохиноны, 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоту, 1,4-нафтохинон-6-карбоновую к-ту, 1,4-нафтохинон-6-сульфокислоту, 5,8-хинолинхинон и индофенолы. **I** диазотируют и прибавляют к перемешиваемой суспензии хинона в водн. р-ре CH_3COONa, содержащем CH_3COOH; осаждается 4-фталимидобензохинон. Диазотированный **I** обрабатывают р-ром CH_3COONa и затем прибавляют к перемешиваемому спирт. р-ру α-нафтохинона; осаждается 4-фталимидо-α-нафтохинон. Каталитич. гидрированием и последующей дегидратацией полученного продукта получают β-(4-фталимидо)-нафталин; применяя β-нафтохинон, аналогично получают 4-фталимидо-β-нафтохинон. Отмечено применение К-соли 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоты в среде водн. р-ра CH_3COONa. **I** диазотируют и после разрушения избытка HNO_2 сульфаминовой к-той, обрабатывают р-ром акрилонитрила в ацетоне, добавляют $CuCl_2$ (выделяется N_2); выпадает α-хлор-β-(4-фталимидо)-пропионитрил. Удалением HCl с помощью третичного амина и последующим омылением получают 3,4-дикарбоксикоричную к-ту. 4-амино-N-β-оксиэтилфталимид диазотируют и прибавляют к перемешиваемой суспензии бензохинона в водн. р-ре CH_3COONa; получают 4-бензохинолил-N-β-оксиэтилфталимид. В. Смит

72615 П. Получение 2,4,6-тринитрохлорбензола. Ревалье (Preparation of 2,4,6-trinitrochlorobenzene. Revallier Leonardus J.) [Stamicarbon N. V.]. Пат. США 2733275, 31.01.56

Усовершенствование метода получения 2,4,6-тринитрохлорбензола (**I**) нитрованием 2,4-динитрохлорбензола (**II**), позволяющее проводить процесс в более короткое время и с меньшей затратой нитрующего агента, чем при нитровании с помощью смеси HNO_3 и H_2SO_4, состоит в том, что проводят р-цию **II** со 100—130%-ным избытком нитронийгидропиросульфата ф-лы $(NO_2^+)(HS_2O_7^-)$ (или $2SO_3 \cdot HNO_3$, или $4SO_3 \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$), т. пл. 105°, в течение 1,5—4 час. при 140—170°. Нитрующий агент лучше прибавлять порциями к **II**, но возможно прибавление в обратном порядке. После завершения р-ции отделяют органич. фазу от кислотной; последнюю разбавляют водой и получают еще некоторое кол-во **I**. Неочищ. продукт промывают водой и кристаллизуют из CCl_4, содержащего 4 об.% $CHCl_3$. Получают **I**, т. пл. 81—82°. Выход 70—81%. **I** является полупродуктом для органич. синтезов.

И. Шалавина

72616 П. Способ производства изонитрозоацетарилидов, в частности изонитрозоацетанилида. Аллан, Габада (Způsob výroby isonitrosoacetarylidů, zejmé-

na isonitrosoacetanilidu. Allan Zdeněk, Habada Miloš). Чехосл. пат. 84894, 02.10.55

Соответствующий ариламин (незамещ. или замещ.) вводят в р-цию с хлоралем и NH_2OH в кислой водн. среде, причем реакционную смесь нагревают до ~40° при постоянном перемешивании. Способ характеризуется тем, что образующуюся при р-ции к-ту постепенно нейтрализуют щел. в-вом (напр., р-ром Na_2CO_3), которое образует с присутствующими к-тами водорастворимую соль. pH реакционной смеси поддерживают в пределах 1—2, причем смесь продолжают нагревать до т-ры ~90°, после чего продукт промывают водой и высушивают при 60—80°. Пример. К 700 *л* неочищ. технич. р-ра NH_2OH-сульфата (получен по методу Рашига), содержащего 36,9 *кг* чистого продукта, приливают при т-ре < 45° и непрерывном перемешивании 42 *кг* анилина и 66,5 *кг* ~ 65%-ного р-ра хлораля. Смесь нагревают при перемешивании и постепенно вводят 75 *кг* Na_2CO_3, растворенной в воде. Кол-во прибавляемой Na_2CO_3 определяют титрованием образцов из реактора. Сначала кислотность поддерживают равной 0,5 н. (молярная конц-ия согласно титрованию по метиловому оранжевому), а в конце р-ции — 0,25 н. Нагревание продолжают таким образом, что в первый час смесь доводят до 60° (при одновременном добавлении 20% Na_2CO_3), во второй час — до 66° (прибавление 60% Na_2CO_3), в третий час — до 70° (введение 80% Na_2CO_3) и в четвертый час — до 80° (100% Na_2CO_3). Затем продолжают нагрев еще 1 час без добавления Na_2CO_3 и т-ру поднимают до 92°; смесь охлаждают до 25° и фильтруют. Продукт промывают водой для удаления солей и сушат при 60—80°. Выход составляет 57,5 *кг* (79%). Из изонитрозоацетарилидов получают изатин и его производные, которые применяют как полуфабрикаты в произ-ве лекарственных в-в и кубовых красителей.

И. Елинек

72617 П. Способ получения бензидина и его производных. Йосимура, Уэсима (ベンヂヂン類の製造法·吉村員光,上島健也) [山先頼美, Ямасаки Йориёси]. Японск. пат. 7316, 9.11.54

Измельченные ароматич. азокси- или азосоединения в присутствии р-рителя в кислой среде обрабатывают Fe, Al, Zn или Mg; получают гидразосоединения, которые тут же перегруппировываются в производные бензидина (I — бензидин). К перемешиваемой смеси р-ра 30 *г* азоксибензола в 30 *г* C_6H_6 с 50 *г* Fe-порошка и 100 *мл* воды при 8±2° приливают по каплям 300 *г* 15%-ной HCl, поддерживая pH 2—3, через ~ 3 часа р-ция заканчивается; отфильтровывают и промывают горячей водой Fe-шлам, прибавлением к фильтрату Na_2SO_4 выделяют 29 *г* сульфата I и регенерируют 25 *г* C_6H_6. К перемешиваемой смеси р-ра 30 *г* дихлоразоксибензола в 150 ч. сольвент-нафты с 20 *г* гранулированного Al или 30 *г* Fe-порошка при т-ре от 0° до 5° приливают 100 *мл* 35%-ной HCl, через 6 час. отфильтровывают шлам и промывают его 300 *мл* горячей воды. Прибавлением к фильтрату 40 *г* Na_2SO_4 осаждают сульфат дихлорбензидина, который отфильтровывают и промывают водой, а затем обработкой р-ром NaOH выделяют 15 *г* дихлорбензидина. К перемешиваемой в шаровой мельнице смеси 20 ч. азоанизола, 8 ч. Zn-пыли и 30 ч. воды при т-ре < 30° прибавляют 50 ч. 35%-ной HCl, через 2 часа р-ция заканчивается; отфильтровывают хлоргидрат дианизидина и обработкой его р-ром едкой щелочи выделяют 15 *г* дианизидина. К перемешиваемой смеси р-ра 20 ч. азоксибензола и 18 ч. азобензола в 150 ч. толуола с 30 ч. Fe-порошка при т-ре < 10° приливают по каплям 180 ч. 25%-ной HCl, через 5 час. отфильтровывают Fe-шлам и извлекают из шлама обработкой горячей водой хлоргидрат I, прибавлением к фильтрату Na_2SO_4 осаждают сульфат I, обработкой которого в щел. среде выделяют 25 *г* I.

С. Петрова

72618 П. Получение изомерных 1-фенил-1,2-дицианэтиленов. Хейн (Preparation of isomeric 1-phenyl-1,2-dicyanoethylenes. Hein Delton William) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2733258, 31.01.56

Способ состоит в действии $HCOOC_2H_5$ и CH_3ONa на $C_6H_5CH_2CN$, конденсации образующегося $C_6H_5CH(CHO)$-CN с HCN, превращении $C_6H_5CH(CN)CH(OH)CN$ с помощью ангидрида низшей карбоновой к-ты (лучше уксусной) ф-лы $(RCO)_2O$, где R — алкил с числом атомов C < 5, и кислого катализатора (H_3PO_4 HCl, HBr, но лучше H_2SO_4) в $C_6H_5CH(CN)CH(CN)OCOR$ (I) и получении из I смеси изомеров (II) отщеплением RCOOH на активированной Al_2O_3. Последнюю р-цию, проходящую с почти колич. выходом, можно проводить непосредственно в реакционной среде, в которой велась этерификация, но лучше выделенный I растворять в другом р-рителе, напр. C_6H_6. Al_2O_3 можно добавлять в виде порошка или употреблять в колонке, пропуская через нее реакционный р-р; последний способ позволяет разделить II, но требует большого избытка Al_2O_3. Разделение II может быть осуществлено перегонкой или фракционной кристаллизацией. 149,5 ч. $C_6H_5CH(CHO)CN$ добавляют к 105 ч. жидкого HCN, который отгоняют от стабилизирующего его в-ва и конденсируют, затем добавляют 1 ч. хорошо измельченного KCN. Массу перемешивают при охлаждении до завершения р-ции. Добавляют 2 ч. конц. H_2SO_4 и отгоняют в вакууме избыток HCN. К смеси добавляют 153 ч. $(CH_3CO)_2O$ и перемешивают до завершения р-ции. Избыток $(CH_3CO)_2O$ разлагают водой, водн. слой декантируют. Остаток растворяют в 1000 ч. эфира, промывают до удаления CH_3COOH и упаривают. Получают с почти колич. выходом I, где R — CH_3. Продукт растворяют в 5-кратном по весу кол-ве C_6H_6 и при перемешивании медленно добавляют 3-кратное по весу кол-во Al_2O_3. Смесь слегка разогревается. По окончании р-ции прекращают перемешивание, отфильтровывают Al_2O_3 и промывают ее C_6H_6. При упаривании р-ра получают с хорошим выходом смесь II. При пропускании р-ра 10 ч. I в 31 ч. C_6H_6 через колонну с Al_2O_3, сопровождающемся разогреванием колонны до 60—70°, и вымывании продуктов ~ 300 ч. C_6H_6 собирают отдельные фракции; упариванием начальных фракций получают нитрил фенилфумаровой к-ты, т. пл. 42—43°, упариванием последующих фракций выделяют чистый нитрил фенилмалеиновой к-ты, т. пл. 86—87°. II являются полупродуктами для произ-ва пигментов и красителей.

И. Шалавина

72619 П. Способ получения соединений типа дифенилацетонитрила. Сисидо, Носаки, Носаки (ジフェニルアセトニトリル系化合物の製法·宍戸圭一,野崎一，野崎迪 郎) [和光純藥工業株式會社, Вако дзюняку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7021, 27.10.54

Соединения типа дифенилацетонитрила (I), используемые в качестве промежуточных продуктов для синтеза болеутоляющих в-в, получают конденсацией $C_6H_5CH(CN)OSO_2C_6H_4CH_3$-*n* (II) с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$, в р-цию вступают также алкил- и галоидбензолы, труднее реагируют алкоксизамещ., напр. анизол; производные C_6H_6, имеющие в ядре сильно отрицательные группы (NO_2, COOH, CO, CHO), не конденсируются с II в присутствии $AlCl_3$. К 20 *г* безводн. $AlCl_3$ в 30 *г* чистого C_6H_6 медленно добавляют при нагревании р-р 43,1 *г* II в 100 *г* C_6H_6, продолжают нагревание и перемешивание еще 2 часа; после охлаждения массу выливают в смесь 30 *мл* конц. HCl и 200 *г* льда, органич. слой промывают р-ром $NaHCO_3$, водой и высушивают, удаляют большую часть C_6H_6, получают 37,7 *г* неочищ. кристаллич. I, выход 95%;

после перекристаллизации из *изо*-C_3H_7OH получают 23,8 *г* **I** с т. пл. 74—75°. Аналогично р-цией **II** с $C_6H_5CH_3$ в присутствии $AlCl_3$ получают α-(*n*-толил)-α-фенилацетонитрил, выход 92%, т. пл. 61—62°; р-цией **II** с C_6H_5Cl получают α-(*n*-хлорфенил)-α-фенилацетонитрил, выход 81%, т. пл. 75—76°; с C_6H_5Br получают α-(*n*-бромфенил)-α-фенилацетонитрил, выход 84%, т. пл. 83°; р-цией анизола с **II** в среде $C_6H_5NO_2$ в присутствии $AlCl_3$ получают α-(*n*-метоксифенил)-α-фенилацетонитрил, выход 16%, т. пл. 131—132°. В. К.

72620 П. Получение 2,5-диариламино-3,6-дихлорхинонов. Керби, Оленик, Смит (Preparation of 2,5-diarylamino-3,6-dichloroquinones. Kirby Ben H., Olenick Walter J., Smith Kenneth P.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2733250, 31.01.56

2,5-*бис*-(моноариламино)-3,6-дихлор-1,4-бензохиноны, пригодные как полупродукты для синтеза сернистых красителей, получают р-цией хлоранила (**I**) с $C_6H_5NH_2$ (**II**) или анилинами, замещ. в ядре (заместители не должны обладать кислыми свойствами или реагировать в условиях р-ции); р-цию проводят при т-ре ⩽50° (10—50°) с суспензией реагентов в водн. NH_3 или водн. р-ре третичного алкиламина (начальная конц-ия 2—12%), взятом в кол-ве не меньше достаточного для связывания образующегося при р-ции HCl. 47 ч. **I** суспендируют в 250 ч. воды и 0,5 ч. Na-соли лигнинсульфокислоты (**III**), прибавляют при т-ре < 30° 38,6 ч. **II** и при т-ре < 35° 200 ч. водн. 12%-ного NH_3, размешивают 12 час. при 35—40°, отфильтровывают и промывают водой 66—68 ч. 2,5-дианилино-3,6-дихлор-1,4-бензохинона (**IV**), выход 96,5—99%. 47 ч. **I** и 38,6 ч. **II** суспендируют в 409 ч. воды и 0,5 ч. **III**, при т-ре < 35° прибавляют 41,3 ч. $N(C_2H_5)_3$ и размешивают 8 час. при 37°, получают 61—63 ч. **IV**, выход 89—92%. В. Уфимцев

72621 П. Способ производства ароматических аминокетонов и их солей с кислотами (Aromatic aminoketones and acid addition salts thereof and a process for the manufacture of same) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 730922, 1.06.55

Аминокетоны общей ф-лы 2-R″, 3-R′, 4-$RC_6H_2XC(O)$-$C_6H_4O(CH_2)_nY$, где R, R′ и R″ — H, галоид или —OCH_3; X — группа —CH=CH— или —CH_2CH_2—; Y — радикал вторичного амина, присоединенный к алкеновой группе атомом N (диалкиламиногруппа или гетероциклич. радикал, напр., остаток 1,2,3,4-тетрагидрохинолина, пиперидина или морфолина); n = 1—3, получают р-цией производного фенилстирилкетона ф-лы 2-R″, 3-R′, 4-$RC_6H_2CH{=}CHC(O)C_6H_4OM$ (M — щел. металл) с алкилгалогенидом ф-лы $Z(CH_2)_nY$ (Z — галоид) и, если нужно, гидрированием полученного соединения. Получены соли аминокетонов с HCl, H_2SO_4, CH_3COOH, $(COOH)_2$ и лимонной к-той. Напр., при прибавлении $(COOH)_2$ к спирт. р-ру неочищ. продукта р-ции β-диэтиламиноэтилхлорида с Na-солью *n*-оксифенилстирилкетона, полученной из CH_3ONa и соответствующего оксисоединения, выпадает оксалат (ОК) 4-(β-диэтиламиноэтокси)-фенилстирилкетона. Обработкой этого ОК водн. NaOH получают основание, которое превращают в бромгидрат (БГ). ОК или БГ гидрируют над окисью Pd в спирте; при этом получают соли 4-(β-диэтиламиноэтокси)-фенилфенетилкетона, которые переводят в основание обработкой щелочью, а затем превращают в соответствующий цитрат (Ц). Аналогичным способом получены следующие 4-(β-диэтиламиноэтокси)-фениларилкетоны (указаны арилы и полученные соли ниже перечисленных аминокетонов): 4-метоксистирил, БГ; 2,4-дихлорстирил, БГ и ОК; 2,4-дихлорфенетил, ОК; 2-хлорстирил, БГ. Получены следующие соли: БГ 4-(β-диэтиламиноэтокси)-фенил-4-хлорстирилкетона; ОК 3-(β-диэтиламиноэтокси)-фениларилкетонов (арил — 2,4-дихлорстирил, 2,4-дихлорфенетил и 2-хлорстирил); ОК 2-(β-диэтиламиноэтокси)-фенилстирилкетона; ацетат и Ц 4-(γ-пиперидинопропокси)-фенилстирилкетона; Ц 4-(γ-диэтиламинопропокси)-фенилстирилкетона. Ц 4-(β-диметиламиноэтокси)-фенилстирилкетона. Синтезированы 4-(γ-морфолинопропокси)-фенилстирилкетон и его нитрат, 4-(γ-диэтиламинопропокси)- и 4-(β-диметиламиноэтокси)-фенилфенетилкетоны. Р-цией *n*-оксиацетофенона с 2,4-дихлорбензальдегидом в водно-спирт. р-ре NaOH получен 4-оксифенил-2,4-дихлорстирилкетон. Аналогично получены 4-оксифенил-2-, 4-оксифенил-4- и 3-оксифенил-2-хлорстирилкетоны и 3-оксифенил-2,4-дихлорстирилкетоны. И. Шалавина

72622 П. Способ перегруппировки нафталевой кислоты в нафталин-2,6-дикарбоновую кислоту. Рекке, Штейн, Ширп (Verfahren zur Umlagerung von Naphthalsäure in Naphtalin-2,6-dicarbonsäure. Raecke Bernhard, Stein Werner, Schirp Hubert) [Henkel & Cie, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 949652, 27.09.56

Доп. к пат. ФРГ 932125 (см. РЖХим, 1957, 55531). Усовершенствование способа перегруппировки, приведенного в пат. 932125, заключается в применении катализаторов, что позволяет снизить т-ру и давление р-ции и повысить выход. Катализаторами являются металлы или их соединения, напр. Zn, Cd, Pb, ZnO, CdO, PbO, которые могут быть помещены на носители. Во вращающийся автоклав из SM-стали, наполненный фарфоровыми шарами, помещают 180 *г* неочищ. ангидрида нафталевой к-ты (**I**, к-та), 130 *г* безводн. K_2CO_3 и 20 *г* CdO; смесь нагревают под постоянным давлением CO_2 (10 *ат*) 4 часа при 425°. Продукт р-ции измельчают и кипятят с 900 *мл* воды. Из фильтрата прибавлением HCl (до сильнокислой р-ции) выделяют свободную нафталин-2,6-дикарбоновую к-ту (**II**), которую очищают многократным кипячением с водой. Выход очищ. **II** составляет 30,4% (теор.). При использовании ZnO, PbO или Pb **II**, получают с тем же выходом. 1000 *г* неочищ. продажного ангидрида **I** прибавляют при перемешивании к горячему р-ру 665 *г* 85%-ного KOH в 3 *л* воды, р-р обрабатывают активированным углем, фильтрат упаривают до начала выпадения кристаллов. К р-ру прибавляют 8 *л* CH_3OH, смесь охлаждают до 0°, при этом выпадает 90% образовавшейся ди-K-соли **I**. 1000 *г* полученной соли (после высушивания) смешивают в шаровой мельнице с 40 *г* CdF_2. 332 *г* этой смеси помещают во вращающийся автоклав емк. 1,4 *л* и нагревают 1 час. при 430°. Перед началом нагревания в автоклав нагнетают столько CO_2, чтобы давление после нагревания было 82 *ат*. 330 *г* продукта р-ции обрабатывают, как указано выше, и подкисляют HCl при 80—90°. Выпавшую **II** очищают кипячением со спиртом. Выход 69,1% (теор.). Б. Фабричный

72623 П. Способ каталитического гидрирования алкил- или арилантрахинонов (Procédé d'hydrogénation par voie catalytique) [Laporte Chemicals Ltd]. Франц. пат. 1110301, 10.02.56

Предложен способ приготовления металлич. Pd-катализатора (К), осажденного на активированной MgO, $Mg(OH)_2$ или частично гидратированной MgO. Частицы К имеют размер 0,025—25 *мм*. К достаточно активен и легко регенерируется. К применяют для получения алкил- или арилантрахингидрона или -антрагидрохинона гидрированием алкил- или арилантрахинона в присутствии р-рителей. Полученные в-ва могут быть окислены O_2 или газом, содержащим O_2, с образованием H_2O_2 и исходного алкил- или арилантрахинона. К 500 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в 8 *л* воды медленно прибавляют р-р, содержащий 40 *г* NaOH в 1 *л* воды,

XUM

до полного осаждения $Mg(OH)_2$. Осадок фильтруют, отмывают от щелочи, сушат при 300°, растирают, снова промывают водой и сушат при 300°. Просеивают через сито с отверстиями 0,152 *мм*, а затем через сито с отверстиями 0,066 *мм*. К 30 *г* оставшегося на 2-м сите $Mg(OH)_2$ прибавляют 300 *мл* р-ра Na_2PdCl_6, содержащего в 1 *л* 3,3 *г* $PdCl_2$ и 2,2 *г* NaCl, перемешивают до обесцвечивания р-ра, декантируют и сушат К на водяной бане. В аппарате для гидрирования суспендируют К, содержащий 2% Pd, в р-ре, содержащем 100 *г* 2-этилантрахинона (I) в 1 *л* смеси равных кол-в C_6H_6 и ацетата метилциклогексанола (II). Кол-во К 10 *г* в 1 *л*. Определяют кол-во образовавшегося 2-этилантрагидрохинона (III) и выражают результат в виде кол-ва, эквивалентного образованию H_2O_2 на 1 *г* К в 1 час. С указанным К получают 3,5 *г* H_2O_2 на 1 *г* К в 1 час. С Pd-катализатором, осажденным на γ-Al_2O_3, получают 2,5 *г* H_2O_2. 1 ч. $Mg(OH)_2$ перемешивают с 6 ч. воды и прибавляют по каплям р-р $PdCl_2$, содержащий в 1 *л* 4 *г* Pd и 2 *мл* конц. HCl. Перемешивают, затем декантируют 4 раза с 16 ч. воды, отсасывают и сушат при 120°. С этим К выход составляет 5,05 *г* H_2O_2 на 1 *г* К в 1 час. После восстановления отделяют К, полученное в-во окисляют, экстрагируют H_2O_2 водой, а I снова гидрируют с тем же К, пока он не потеряет активность. Для регенерации К промывают C_6H_6 и нагревают 18 час. при 250° в токе воздуха. После этого активность К восстанавливается. Активность К можно восстановить также промывкой 1 н. NaOH при 80°. Если К, осажденный на $Mg(OH)_2$, нагревать 4 часа в токе воздуха при 400° для превращения $Mg(OH)_2$ в MgO, то активность К не уменьшается. Этот же метод позволяет получать К с высоким содержанием Pd (до 30%). При гидрировании с Pd на $Mg(OH)_2$ отношение скорости гидрирования I к скорости побочной р-ции гидрирования антраценового ядра 390 : 1, тогда как при гидрировании с Pd на γ-Al_2O_3 это отношение составляет 170 : 1. 100 *мл* р-ра Na_2PdCl_6 в смеси C_6H_6 и $CH_3COOC_2H_5$, содержащего 2 *г* Pd в 1 *л*, медленно прибавляют к 10 *г* MgO с размером частиц 0,152—0,066 *мм*. После каждой добавки р-рители испаряют нагреванием на водяной бане. При гидрировании получают 2 *г* H_2O_2 на 1 *г* К в 1 час. В. Красева

72624 П. Производство дегидрацетовой кислоты. **Нордт** (Production of dehydracetic acid. Nordt Herbert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2729652, 03.01.56

Предложено усовершенствование способа произ-ва дегидрацетовой к-ты (I) полимеризацией дикетена (II) в присутствии основного катализатора (К), состоящее в том, что процесс проводят в $(CH_3CO)_2O$ (III) при 0—30°; К могут служить ацетаты Na и калия, Na-соль I, Na_3PO_4, C_6H_5ONa, C_2H_5ONa, NaOH, KOH, третичные амины [пиридин и его гомологи, хинолин, N-этилморфолин, $N(C_2H_5)_3$], которые применяют в кол-ве 0,05—0,3% от веса взятого III. Выход I ~83%; способ позволяет из низкосортного II получать с хорошим выходом I, содержащую ≥99% основного продукта. 500 ч. 93%-ного II смешивают при ~20° с р-ром 2 ч. безводн. CH_3COONa в 1082 ч. III. Реакционную массу перемешивают 24 часа, поддерживая т-ру ~20°. Добавляют 500 ч. II; из р-ра начинает кристаллизоваться I. Перемешивание при 20° продолжают 3—4 дня. К нейтрализуют прибавлением эквивалентного кол-ва конц. H_2SO_4 или H_3PO_4. Р-ритель и непрореагировавший II (2—5% от взятого в р-цию) отгоняют в вакууме и используют в следующей загрузке. Перегонкой остатка выделяют 895 ч. твердой массы, сублимацией которой при 100—120°/0,1—0,5 *мм* получают 765 ч. I, т. пл. 108°; выход 82%. Из 50 ч. 99%-ного II, димеризующегося при ~20° в присутствии 0,8 *г* безводн. Na-соли I в 622 ч. III, в течение 4 дней, указанной выше обработкой получают I; выход 83,5%. В реактор из нержавеющей стали (или эмалированного Fe или Al) с охладительной рубашкой помещают 1190 ч. III, прибавляют 1 ч. CH_3COONa, который растворяют перемешиванием в течение 2 час. Затем в течение 2—4 час. при перемешивании и охлаждении до 16—20° прибавляют 540 ч. 92%-ного II. Через 24 часа добавляют еще 270 ч. II в течение 2 час.; затем на 3, 4, 5 и 6-е сутки добавляют каждый раз по 270 ч. II; общее кол-во прибавленного II (в пересчете на 100%-ный) — 1740 ч. На 3 и 5-е сутки за 8 час. до начала прибавления II в реакционную смесь вводят суспензию 1 ч. CH_3COONa в 3 ч. III. После прибавления последней порции II смесь перемешивают при той же т-ре 3—4 дня, пока содержание непрореагировавшего II не станет $< 3\%$, считая на введенный в р-цию. На 24 день I начинает кристаллизоваться. Осадок I отсасывают, промывают водн. CH_3OH (2 ч. воды на 1 ч. CH_3OH) и сушат. Получают 1235 ч. неочищ. I, сублимация которой дает 1178 ч. чистой I. Маточный р-р упаривают досуха в вакууме. Отогнанный III используют снова. Перегонкой остатка при 141—147°/3—4 *мм* получают 208 ч. I, сублимация которой дает 200 ч. чистой I. Общий выход сублимированной I 79%. И. Шалавина

72625 П. Способ получения N-винилпирролидона-2. **Пьюцер, Кац, Хоруиц** (Verfahren zur Herstellung von N-Vinylpyrrolidon-(2). Puetzer Bruno, Katz Leon, Horwitz Lester) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 941846, 19.04.56

От N-(β-галоидэтил)-пирролидона-2 отщепляют галоидоводород обработкой амидом, алкоголятом или гидроокисью щел. металла (за исключением NaOH) предпочтительно KOH или CH_3OK в среде инертного органич. р-рителя. 22 *г* N-(β-хлорэтил)-пирролидона-2 [получен обработкой N-(β-оксиэтил)-пирролидона-2 $SOCl_2$, т. кип. 118—119,5°/7 *мм*], растворяют в 100 *мл* C_6H_6, добавляют 9 *г* C_2H_5ONa, перемешивают смесь 4 часа при ~20°, фильтруют, отгоняют под вакуумом C_6H_6, остаток перегоняют в вакууме и получают 8,1 *г* N-винилпирролидона-2 (т. кип. 70—71°/2 *мм*, т. пл. 15,2°, $n^{28.5}D$ 1,5019, выход 48,5%), являющегося полупродуктом для поливинилпирролидона. Приведены еще два аналогичных примера с применением $NaNH_2$ (выход 55%) и KOH (выход 55,9%). Я. Кантор

72626 П. Способ получения 5-окситриптамина и его солей (Process for the preparation of 5-hydroxytryptamine and addition salts thereof) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 728406, 20.04.55

5-окситриптамин (I) или соли I получают дебензилированием 5-бензилокситриптамина (II) или солей II (восстановление H_2 на 10%-ном Pd/C в р-рителе типа алканола или низшего кетона). II получают р-цией 5-бензилоксииндолов общей ф-лы 5-X(Y)CHOA (A — остаток индола, X — фенил или замещ. фенил, Y — фенил, замещ. фенил, алкил, циклоалкил или H) с RMgX затем с XCH_2CN и восстановлением получающегося 5-бензилокси-3-индолилацетонитрила $LiAlH_4$, $LiBH_4$, Na в спирте или H_2 над Pt. Добавлением стехиометрич. кол-ва к-ты к р-ру I с прибавлением при т-ре кипения осадителя (ацетона для креатининсульфатной соли, эфира для сульфата, хлоргидрата, ацетата или цитрата и воды для пикрата) получают соль I. Напр., к CH_3MgJ прибавляют 5-бензилоксииндол, затем $ClCH_2CN$ и 5-бензилокси-3-индолилацетонитрил восстанавливают $LiAlH_4$ в II, который с помощью H_2 в присутствии Pd/C в C_2H_5OH переводят в I, осаждаемый при добавлении H_2SO_4 и р-ра креатинсульфата в виде креатининсульфатной соли. I и креатининсульфат I получают аналогично из 5-(*n*-метилбензилокси-; 5-(*n*-бензилокси)-; 5-(*n*-метоксибензилокси)-; 5-бензгид-

XUM

рилокси-; 5-(n-циклопентилбензилокси-; 5-(n-йодбензилокси)-; 5-(α-метилбензилокси)-; 5-(α-циклогексилбензилокси)-триптамина и из других бензилоксииндолов. В. Смит

72627 П. Метод получения производных пиримидина из первичных аминов. Хотчингс, Рассел (Method of preparing pyrimidine derivatives with primary amines. Hutchings George H., Russell Peter B.) [The Wellcome foundation Ltd]. Канадск. пат. 523829, 10.04.56

Соединения общей ф-лы N=C(SH)N=C(HNR′)-C(R″)=CR‴ (R′ — алкил, арил, аралкил, замещ. арил и аралкил, оксиалкилдиалкиламиногруппа с ⩽ 20 атомами С; R″ — алкил, арил, аралкил, замещ. арил и аралкил; R‴ — Н, алкил, моноциклич. арил. аралкил), напр., 2-меркапто-4-метиламино-5-метилпиримидин, получают из дитиопиримидина N=C(SH)N=C(SH)C(R″)=CR‴ и первичного амина ф-лы R′NH_2. Ю. Голынец

72628 П. Гетероциклические дипропионовые кислоты и их производные (Dipropionic acids of the heterocyclic series, and derivatives thereof) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Англ. пат. 722541, 26.01.55

Нагреванием в р-рителе в присутствии NaOH гетероциклич. соединения, содержащего две NH-группы и по крайней мере одну C=O- или C=S-группу в том же кольце, с акриловой к-той (I) или с замещ. I (заместитель — углеводородный радикал) или с амидами, эфирами, или нитрилом I получают N,N′-ди-β-пропионовые к-ты и их производные, которые омылением также превращают в к-ты. Напр., нагреванием акрилонитрила (II) с нагретой суспензией этиленмочевины и NaOH в диоксане и последующим подкислением выделяют N,N′-ди-β-цианэтилэтиленмочевину, гидролизом которой в кислой или щел. среде получают N,N′-дипропионовую к-ту этиленмочевины. В аналогичных условиях тиомочевина и II дают N,N′-ди-β-цианэтилтиомочевину, которую гидролизом превращают в соответствующую дикислоту. Подобные продукты получают при использовании эфира метакриловой к-ты. Прибавлением II к теплой суспензии 2,5-дикетопиперазина и NaOH в диоксане получают N,N′-ди-β-цианэтил-2,5-дикетопиперазин, который гидролизуют р-ром $Ba(OH)_2$ в соответствующую дикислоту. Соответствующие изомерные продукты получают р-цией 2,6-дикетопиперазина с II. Из o-фениленмочевины и o-фенилентиомочевины в тех же условиях получают N,N′-ди-β-цианэтильные производные и соответствующие им к-ты. Вместо II можно использовать I или ее этиловый эфир. В. Смит

72629 П. Способ получения меламина из дициандиамида. Мареш, Дёлеман, Кесс (Verfahren zur Herstellung von Melamin aus Dicyandiamid. Maresch Franz, Doehlemann Ernst, Kaess Franz) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 953081, 29.11.56

Дициандиамид (I) превращают в меламин (II) нагреванием под давлением при 200—300° в среде индифферентного газа (N_2, H_2), содержащего NH_3. Общее кол-во газовой смеси должно быть ⩾6 вес.% от кол-ва I. Содержание NH_3 в газе ⩾20 объемн.%, но ⩽60 объемн.%. I следует предварительно уплотнить, для чего его смешивают с небольшим кол-вом высококипящего в-ва (тетралин) и таблетируют, брикетируют, вальцуют и т. п. Процесс инициируют внесением запала, после чего он протекает за счет тепла экзотермич. р-ции. Выход II ∼ 100%. 30 ч. I, брикетированного в присутствии 5% тетралина, 4,3 вес.% N_2 и 1,7 вес.% NH_3, помещают в автоклав, вызывают р-цию запалом, после чего т-ра поднимается до 270—300°, а давление — до 90—100 *ат*. Получают 31,4 ч. 97%-ного II. Н. Дабагов

72630 П. Способ получения алкилированного метилолмеламина. Сунь Цзэн-Жу (Verfahren zur Herstellung alkylierter Methylolmelamine. Suen Tzeng Jiueq) [CIBA A.-G.]. Пат. ФРГ 949740, 27.09.56

Алкилированный метилолмеламин получают р-цией меламина (I) с CH_2O или образующими его в-вами (параформальдегид, уротропин) в присутствии щел. реагента и последующей этерификацией образовавшегося метилолмеламина действием CH_3OH или C_2H_5OH. Р-цию I с CH_2O проводят в смеси, содержащей воду и алифатич. спирт, при т-ре между 50° и т-рой кипения смеси, при pH 7—12 (7,5—10,5), при молекулярных соотношениях спирт : вода ∼ 5—0,5 : 1 (∼ 3—10 : 1), спирт : CH_2O ∼ 0,4—5 : 1 (0,5—1 : 1) и I : CH_2O ∼ 1 : 1,5—6 (∼ 1 : 2,5—4). Последующее прибавление спирта в реакционную зону для извлечения продукта проводят в таком кол-ве, чтобы молярное соотношение между общими кол-вами спирта и воды составило ∼ 2—10 : 1 (и спирта к CH_2O ∼ 5 : 1); смесь нагревают в кислой среде до окончания этерификации, после чего полученный сироп нейтрализуют и упаривают. 653 ч. параформальдегида, содержащего 91% CH_2O и 9% воды, при нагревании и размешивании растворяют в смеси 390 ч. CH_3OH, 131 ч. воды, ∼ 1,1 ч. 50%-ного триэтаноламина и ∼ 1,2 ч. 20%-ного р-ра NaOH, прибавлением HCOOH снижают pH р-ра с 9,7 до 8,1, прибавляют 756 ч. I, нагревают в течение ∼ 10 мин. и кипятят 40 мин. при 76—79°. К полученному пастообразному р-ру с pH ∼ 8,8 прибавляют 2090 ч. CH_3OH и 6,4 ч. кристаллич. $(COOH)_2$, нагревают и кипятят 45 мин. при 68—72°, по охлаждении прибавлением ∼ 21 ч. 20%-ного р-ра NaOH устанавливают pH 10,2, фильтруют и фильтрат упаривают в вакууме при т-ре < 45° до вязкости по Гарднер — Хольдту от Z —1 до Z —2 при 25°; полученные 1723 ч. продукта разбавляют 49 г. воды до вязкости X — Y. Продукт прозрачен и полностью растворяется в воде, выход 96%, содержание сухих в-в 82,5%, молярное соотношение между связанным I и CH_2O равно 3,2 : 1, степень метилирования 66,5%. Приведены еще 5 аналогичных примеров. В. Уфимцев

72631 П. Получение органических N-содержащих оснований (Preparation of organic nitrogen bases) [Rohm & Haas Co.]. Англ. пат. 730031, 18.05.55

Ненасыщенные амины и тетрагидро-1,3-оксазины получают в присутствии кислого катализатора р-цией углеводорода, содержащего ⩾3 атомов С и имеющего винилиденовую группу, с HCHO и основанием ф-лы RR′NH (I) [R и R′ — H, алкил, аралкил или циклоалкил; R и R′ могут быть связаны друг с другом, представляя собой радикал $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)O(CH_2)_2-$ или $-(CH_2)_2S(CH_2)_2-$, который образует с атомом N гетероцикл] при 50—150° в присутствии р-рителя (вода, лед. CH_3COOH или инертный органич. р-ритель) или без него. Оксазины обычно образуются наряду с ненасыщ. аминами, когда I в указанной р-ции является NH_3 или первичным амином. Р-цией α-метилстирола (II) с N-тетраметилметилендиамином (III) в лед. CH_3COOH, содержащей H_3PO_4, получают 2-фенил-4-диметиламинобутилен-1, который гидрируют в N,N-диметил-3-фенилбутиламин. Из $(C_2H_5)_2NH$, параформальдегида (IV) и II синтезируют N,N-диэтиламино-3-фенилбутилен; из III и стирола (V) — 1-фенил-3-диметиламино-1-пропилен; из II и α- и β-пинена — в-ва ф-лы $C_{10}H_{15}CH_2N(CH_3)_2$; из III и диизобутилена — ненасыщ. амин ф-лы $C_8H_{15}CH_2N(CH_3)_2$; из камфена (в присутствии сульфированного сополимера V и дивинилбензола) — амин ф-лы $C_{10}H_{15}CH_2$-

$\cdot N(CH_3)_2$. Р-цией $CH_3NH_2 \cdot HCl$, HCHO и **II** получают амин ф-лы $C_6H_5C(CH_3)=CHCH_2NHCH_3$ и 3,6-диметил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин; если в этой р-ции берут $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$, то получают 6-метил-3-этил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин и немного фенилбутенилэтиламина. Из *трет*-октиламина, **II** и **IV** синтезируют 2-фенил-4-морфолинобутилен-1. Ненасыщ. амин ф-лы $C_{10}H_{15}CH_2$-$N(CH_3)_2$ образуется при взаимодействии дипентена с **III**. При р-ции пропилена с **III** в автоклаве образуется бутенилдиметиламин и другое в-во, являющееся, очевидно, гептенилдиметиламином — амином из димера пропилена. Пентенилдиметиламин получают р-цией третичного олефина (образуется при кипячении *трет*-C_4H_9OH с конц. H_2SO_4) и **III** в CH_3COOH; вместо спирта может быть использовано галоидпроизводное, напр., хлоркумол, атом Cl которого находится в алкильной группе. При кипячении **V** с **IV** и N-бензилметиламином образуется N-циннамил-N-метилбензиламин; **III** и гексапропилен дают нонадеценилдиметиламин; из NH_4Cl, HCHO и **III** получают 6-метил-6-фенилтетрагидро-1,3-оксазин; 6-метил-6-фенил-3-циклогексилтетрагидро-1,3-оксазин и немного 1-циклогексиламино-3-фенилбутилена получают р-цией циклогексиламина, **III** и смеси водн. HCHO с **IV**; из **IV**, N-бензилметиламина и **III** синтезируют 1-N-метил-N-бензиламино-3-фенилбутилен. Фенилдиметилкарбинол, образующийся из гидроперекиси кумола и Na_2SO_3, используют для получения ненасыщ. углеводорода в самом процессе нагревания с $CH_3NH_2 \cdot HCl$ и водн. HCHO; при этом образуется N-метиламино-3-фенилбутилен и соответствующий тетрагидро-1,3-оксазин. Р-цией β-пинена с NH_4Cl и HCHO получают тетраметилбицикло-(1,1,3)-гепт-2-ен-2-этиламин в виде масла; если берут CH_3NH_2 вместо NH_4Cl, то вместе с некоторым кол-вом ненасыщ. амина ф-лы $C_{10}H_{15}CH_2NHCH_3$ получают, главным образом, соответствующий тетрагидрооксазин. И. Шалавина

72632 П. Способ получения новых производных тиазина. Рочек, Вихтерле (Způsob přípravy nových thiazinových derivátů. Roček Jan, Wichterle Oto). Чехосл. пат. 83770, 03.01.55

На диеновые соединения, в особенности на бутадиен и его производные, способные присоединять ангидрид малеиновой к-ты, действуют первичными ароматич. тиониламинами, которые могут содержать заместители. 29 *мл* бутадиена и 29 *мл* тиониламина нагревают 8 час. в запаянной трубке при т-ре $\sim 100°$. Продукт выделяют прибавлением 200 *мл* петр. эфира для растворения непрореагировавших в-в. Неочищ. продукт отсасывают, растворяют в 100 *мл* C_6H_6, промывают 2 раза 5%-ной HCl, затем 1 раз водой и отгоняют C_6H_6. Продукт очищают кристаллизацией из смеси C_6H_6 с петр. эфиром с добавкой активированного угля. Получают бесцветные кристаллы $CH_2S(O)N(C_6H_5)CH_2CH=CH$ (циклич.), т. пл. 97—97,5°, которое с $C_6H_5NH_2$ образует кристаллич. молекулярное соединение в молярном отношении 1 : 1. Приведены примеры получения в-ва состава $C_{16}H_{18}N_2SO$, соответствующего циклич. амиду 4-фениламино-2,3-диметил-2-бутенсульфиновой к-ты, и в-ва предполагаемого состава $C_{12}H_{14}N_2SO_3$, очевидно циклич. амида 4-*м*-нитрофениламино-2,3-диметил-2-бутен-1-сульфиновой к-ты. Продукты можно применять для произ-ва лекарственных в-в, красителей и катализаторов органич. р-ций. И. Елинек

См. также: Метан, синтез 72473. Дивинилацетилен, гидрохлорирование 71508. Окись пропилена, изомеризация 71510. Кетоны, синтез 71521. Кетен, синтез 71527. Перфторакрилонитрил, синтез 71703. Кремнийорганич. соединения 71688. Алкилацетаты, синтез 71530. Алкилбензолы, синтез 72510. Ароматич. углеводороды, выделение 72519, 72520. Пентахлорфенол, пиролиз 71557. Замещенные бензальдегиды, синтез 71565. К-кислота, синтез 71618: 4-метил-2-винилпиридин, синтез 71561. Катализаторы дегидратирования 72088. Автомат гидрогенизац. колонн 73511. Профзаболевания рабочих на з-де лимонной к-ты 73530.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

72633. Новейшие достижения в химии красящих веществ. Элвидж (Recent advances in the chemistry of colouring matters. Elvidge J. A.), Nature, 1956, **177**, № 4510, 645—648 (англ.)

Краткое изложение докладов, прочитанных 2 февраля 1956 г. на заседании Британского химического общества в Лондоне: Броде (Brode W. R.) «Пространственные влияния у азо- и индигоидных красителей»; Питерс и Атертон (Peters R. H., Atherton E.) «*Цис-транс*-изомерия у азокрасителей»; Элвидж (Elvidge J. A.) «Синтезы азапорфинов и родственных макроциклич. соединений»; Ислер, Линдлар, Монтавон, Руджи, Соси, Целлер (Isler O., Lindlar H., Montavon M., Ruegg R., Saucy G., Zeller P.) «Синтезы каротиноидов»; Дьюар (Dewar M. J. S.) «Новейшая теория цветности». В. У.

72634. Новое в области кислотных и субстантивных антрахиноновых красителей. Гюнтхард (Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der sauren und substantiven Anthrachinonfarbstoffe. Gunthard J.), Textil-Rundschau, 1956, **11**, № 11, 639—644 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены основные типы антрахиноновых красителей (АК), применявшихся в период около 1925 г. Дан краткий историч. обзор. Строение этих АК явилось исходной точкой для синтеза новых красителей с хорошими прочностями к валке и хорошими ровняющими свойствами, оттенки которых были расширены от синих до фиолетовых, красных и желтых, с одной стороны, до зеленых и серых — с другой. Описаны пути, которыми удалось достичь этих успехов, и приведены структурные ф-лы указанных типов красителей. Описаны способы получения из кислотных АК субстантивных синих и зеленых красителей для хлопковых волокон и указаны дальнейшие направления развития этой области. В. Уфимцев

72635 П. Способ получения моноазокрасителей, нерастворимых в воде. Краккер, Генгнагель (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Kracker Herbert, Gengnagel Kurt) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 933581, 29.09.55

Нерастворимые в воде моноазокрасители получают сочетанием диазотированных аминов общей ф-лы X—N—N=N—N=C—Y (X — замещ. или незамещ. аминофенил, алкил или арил; Y — замещ. или незамещ. аминофенил, алкил или циклоалкил; причем, если X — замещ. или незамещ. аминофенил, то Y — алкил или циклоалкил; а если Y — замещ. или незамещ. аминофенил, то X — алкил или арил) с обычно применяемыми при холодном крашении азосоставляющими (напр., ариламидами ароматич. *о*-оксикарбоновых или ацилуксусных к-т) непосредственно или на материале в качестве основы. Компоненты сочетания не должны содержать никаких групп, способствующих растворимости в воде (напр., —COOH или $—SO_3H$). Красители пригодны для окраски пластмасс, приготовления цветных лаков, крашения в массе простых и сложных эфиров целлюлозы; их компоненты пригодны для холодного крашения тканей из растительных волокон, регенерированной целлюлозы, ацетилцеллюлозных, полиамидных и полиуретановых волокон, а также для по-

ХИМ

лучения из аминов стойких солей (в особенности, двойных солей с $ZnCl_2$), диазоаминосоединений и антидиазотатов в целях приготовления из них печатных красок. 50 *г* хлопчатобумажной пряжи (ХП) обрабатывают 45 мин. при 40° в грунтовочной ванне, содержащей 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-метилбензол (**I**) или 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-метоксибензол (**II**), отжимают и проявляют при 20° в проявительной ванне, содержащей 1-(3′-амино-4′-этоксифенил)-5-метил-**III** (**III** — 1,2,3,4-тетразол) (т. пл. 102—103°), промывают, мылуют 15 мин. при 60° и 15 мин. при 100° и сушат, получают интенсивную красную (КР) или синевато (СВ)-КР окраску, соответственно. Волокна ацетатного шелка обрабатывают 60 мин. в ванне (соотношение 1 : 30), содержащей в 1 *л* 0,5 *г* 1-ацетоацетиламино-2,5-диметокси-4-хлорбензола и 0,44 *г* 1-(4′-амино-3′-метил-6′-метоксифенил)-5-метил-**III** (т. пл. 160—161°), диазотируют при 10—15° и сочетают на волокне обработкой при 60° в водн. р-ре ацетата Na, получают зеленовато-желтую (Ж) окраску. Полиамидный шелк обрабатывают 60 мин. при 75° в ванне (соотношение 1 : 30), содержающей 0,5 *г* 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-метил-4-метоксибензола (**IV**) и 0,44 *г* 1-(3′-амино-4′-этоксифенил)-5-метил-**III**, диазотируют при 20° и сочетают на волокне обработкой при 60° в водн. р-ре ацетата Na, получают яркую красную окраску. Из 38 *г* антидиазотата 1-метил-5-(2′-амино-5′-хлорфенил)-**III**, содержащего 40,4% основания, и 19,6 *г* **II** с применением крахмально-трагантной загустки готовят 1 *кг* печатной пасты, с помощью которой при последующей запарке получают на хлопчатобумажном товаре оранжевую (ОР) печать. Из 23,8 *г* 1-(2′,3′-оксинафтоиламино-2,5-диметокси-4-хлорбензола (**V**) и 69,4 *г* диазоаминосоединения, полученного из 1-фенил-5-(2′-аминофенил)-**III** и 1-метиламино-2-карбоксибензолсульфокислоты-4, с применением крахмально-трагантной загустки готовят 1 *кг* печатной пасты, с помощью которой при последующей запарке получают на хлопчатобумажном товаре алую (А) печать. 28,7 *г* 1-(3′-амино-4′-этоксифенил)-5-циклогексил-**III** (т. пл. 128—129°) диазотируют и с прибавлением ацетата Na сочетают с суспензией 39,3 *г* **V**, полученной растворением **V** в денатурированном спирте и NaOH и осаждением подкислением CH_3COOH, по окончании сочетания отделяют красный порошок красителя. 0,3 ч. этого красителя смешивают с 70 ч. продукта полимеризации винилхлорида, 30 ч. ди-*н* бутилфталата и 0,2 ч. TiO_2 и в течение 10 мин. при 140° тщательно обрабатывают на вальцах, получают мягкую резинообразную массу красного цвета. Приведены следующие красители (указаны диазосоставляющая, ее т. пл. в °С, азосоставляющая, окрашиваемый материал и цвет окраски): 1-(4′-аминофенил)-5-метил-**III**, 146—148, 1-(2′,3′-нафтоиламино)-бензол (**VI**), ХП, А-КР; 1-(3′-амино-4′-метилфенил)-5-метил-**III**, 150—151, 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-метил-4-хлорбензол (**VII**), ХП, желтовато (ЖВ)-КР; 1-(3′-амино-2′-метилфенил)-5-метил-**III**, 167—168, **V**, ХП, КР; 1-(3′-амино-4′,6′-диметилфенил)-5-метил-**III**, 107—108, 1-(2′-оксиантрацен-3′-карбоиламино)-2-метилбензол, ХП, СВ бордо (Б); 1-(3′-амино-2′,4′-диметилфенил)-5-метил-**III**, 117—118, 1-(5′-окси-1′,2′,1″,2″-бензокарбазол-4′-карбоиламино)-4-метоксибензол, ХП, гранатовый; 1-(3′-амино-4′-метоксифенил)-5-метил-**III**, 123—124, **V**, ХП, ЖВ-КР; 1-(3′-амино-4′-этоксифенил)-5-метил-**III**, 102—103, **IV**, полиамидные волокна, КР; 1-(4′-амино-2′,5′-диметоксифенил)-5-метил-**III**, 149—150, 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-нафталин, ХП, Б-КР; 1-(4′-амино-3′-метил-6′-метоксифенил)-5-метил-**III**, 160—161, 1-ацетоацетиламино-2,5-диметокси-4-хлорбензол, ацетилцеллюлоза, зеленовато (ЗВ) Ж; 1-(4′-амино-2′,5′-диэтоксифенил)-5-метил-**III**, 97—98, **I**, ХП, СВ, Б-КР; 1-(4′-амино-2′-метил-5′-метоксифенил)-5-метил-**III**, 139—140, 1-(2′-оксиантрацен-3′-карбоиламино)-2-метилбензол. ХП, фиолетовый; 1-(4′-амино-3′-хлорфенил)-5-метил-**III**, 155—156, **VII**, ХП, коричнево(К)-КР; 1-(2′-амино-4′,5′-дихлорфенил-5-метил-**III**, 203—204, 2-(2′,3′-оксинафтоиламино)-3-метоксидифениленоксид. ХП, винно-красный (ВКР); 1-(4′-амино-2′-метил-5-хлорфенил)-5-метил-**III**, 179—180, 1-(3′-оксидифениленоксид-2′-карбоиламино)-2,5-диметоксибензол, ХП, К; 1-(4′-амино-2′-метокси-5′-хлорфенил)-5-фенил-**III**, 168—169, **VI**, ХП, КР-ОР; 1-(3′-амино-4′-метоксифенил)-5-(*н*-пропил)-**III**, 90—91, **I**, ХП, яркий ВКР; 1-(3′-амино-5′-этоксифенил)-5-(*н*-пропил)-**III**, 81—82, 2-(2′,3′-оксинафтоиламино)-нафталин, ХП, яркий КР; 1-(4′-амино-2′,5′-диметоксифенил)-5-(*н*-пропил)-**III**, 131—132, 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-нафталин, ХП, ВКР; 1-(4′-амино-2′,5′-диэтоксифенил)-5-(*н*-пропил)-**III**, 73—74, 1-(6′-бром-2′,3′-оксинафтоиламино)-2-метоксибензол, **XII**, СВ-Б; 1-(4′-аминофенил)-5-циклогексил-**III**, 152—153, 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-метокси-5-хлорбензол, ХП, А; 1-(3′-амино-4-метоксифенил)-5-циклогексил-**III**, 145—146, 2-(2′3′-оксинафтоиламино)-3-метоксидифениленоксид, ХП, интенсивный КР; 1-(3′-амино-4′-этоксифенил)-5-циклогексил-**III**, 128—129, 2-(2′,3′-оксинафтоиламино)-нафталин, ХП, интенсивный КР; 1-(4′-амино-2′,5′-диметоксифенил)-5-циклогексил-**III**, 156—157, **II**, ХП, Б; 1-(4′-амино-2′,5′-диэтоксифенил)-5-циклогексил-**III**, 163—164, 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2,4-диметокси-5-хлорбензол (**VIII**), ХП, Б; 1-метил-5-(3′-аминофенил)-**III**, 159—160, **VII**, ХП, А; 1-фенил-5-(2′-аминофенил)-**III**, 162—163, **V**, ХП, ЖВ-А; 1-метил-5-(3′-амино-4-метилфенил)-**III**, 180—181, 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-4-хлорбензол, ХП, СВ-А; 1-фенил-5-(2′-амино-4′-метилфенил)-**III**, 144—145, 1-(2′-оксикарбазол-3′-карбоиламино)-4-хлорбензол (**IX**), ХП, ЖВ-К; 1-метил-5-(2′-амино-5′-хлорфенил)-**III**, 156—157, **II**, ХП, ОР; 1-фенил-5-(3′-амино-6′-хлорфенил)-**III**, 162—163, **IX**, ХП, ЖВ-К; 1-метил-5-(3′-амино-4′-метоксифенил)-**III**, 152—153, **VIII**, ХП, Б; 1-(*н*-бутил)-5-(3′-амино-4′-этоксифенил)-**III**, 62—63, **V**, ХП, яркий А-КР; 1-фенил-5-(3′-амино-4′-этоксифенил)-**III**, 123—124, **IX**, ХП, интенсивный Ж-К; 1-(*н*-бутил)-5-(3′-амино-4′-метоксифенил)-**III**, 115—116, **VIII**, ХП, интенсивный СВ-КР; 1-фенил-5-(3′-амино-4′-метоксифенил)-**III**, 108—109, 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-4-хлорбензол, ХП, СВ-КР; 1-(4′-хлорфенил)-5-(2′-аминофенил)-**III**, 175, **V**, ХП, ОР; 1-(4′-метилфенил)-5-(2′-аминофенил)-**III**, 164, 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-метокси-4-хлор-5-метилбензол, ХП, ОР; 1-этил-5-(4′-аминофенил)-**III**, 141, 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-этоксибензол, ХП, А-КР; 1-(4′-этоксифенил)-5-(3′-амино-4′-метоксифенил)-**III**, 126, **VI**, СВ-КР; 1-(2′-метоксифенил)-5-(3′-амино-4′-метоксифенил)-**III**, 187, 1-(5′-окси-1′,2′,1″,2″-бензокарбазол-4′-карбоиламино)-4-метоксибензол, ХП, черный, 1-метил-5-(2′-амино-5′-хлорфенил)-**III**, 156, 2-(2′,3′-оксинафтоиламино)-3-метоксидифениленоксид, КР; 1-(3′-амино-4′-этоксифенил)-5-метил-1,2,3,4-тетразол (**X**), 83, **II**, ХП, Б-КР; **X**, **I**, ХП, рубиново-КР; **X**, **IV**, ХП, КР; 1-(4′-амино-2′,5′-диэтоксифенил)-5-этил-**III**, 89, **VI**, ХП, ВКР; 1-(2′-амино-4′,5′-диметилфенил)-5-этил-**III**, 152, 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-метокси-5-хлорбензол, ХП, А-КР; 1-(3′-хлорфенил)-5-(2′-аминофенил)-**III**, 122—123, **VII**, ХП, А-КР; 1-(3′-трифторметилфенил)-5-(2′-аминофенил)-**III**, 80—81, 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-метокси-5-хлорбензол, ХП, ОР.

В. Уфимцев

72636 П. Дис- и полиазокрасители и способ их получения. Гранжан, Штейнеман, Верли (Dis- and polyazo dyestuffs and process of preparation. Grandjean Philippe, Steinemann Willy, Wehrli Walter) [Sandoz A. G.]. Пат. США 2734053, 7.02.56

Растворимые в воде азокрасители общей ф-лы R′—NH——CO—CX=CY—CH=CX—CONHR″ (R′NH и R″NH—

остаток аминоазосоединения бензольного, нафталинового, пиренового, пиразолонового или ацетоацетиламидного ряда, содержащего 1—3 азогруппы, 1—4 группы, способствующие растворению в воде, и 0—2 атома Cu или Ni, входящих в состав металлич. комплексной группы строения (I) (Z — O или COO; M — Cu или Ni; X — H или Cl; Y — H или низший алкил) получают конденсацией в водн. среде в присутствии связывающих к-ту средств 2 молей аминоазосоединения, соответствующего ф-ле $R'NH_2$ или $R''NH_2$ или 2 молей смеси двух или трех указанных аминоазосоединений с 1 молем хлорангидрида дикарбоновой к-ты общей ф-лы ClOC — CX = = CY — CH = CX — COCl. Получаемые красители пригодны для крашения волокон хлопка и регенерированной целлюлозы, а в некоторых случаях животных и полиамидных волокон и кожи. 46,4 ч. аминоазосоединения 2-нафтиламиндисульфокислота-4,8 (**II**) → *м*-ацетаминоанилин (**III**) растворяют в воде при 20—30° с прибавлением р-ра NaOH до нейтр. р-ции. К р-ру постепенно при сильном размешивании приливают 10%-ный бензольный р-р хлорангидрида бутадиендикарбоновой-1,4 к-ты (**IV**), поддерживая слабощел. р-цию прибавлением 10%-ного р-ра соды; полученный дисазокраситель высаливают при 60—80° NaCl, фильтруют и сушат. Краситель окрашивает волокна хлопка и регенерированной целлюлозы в яркий желтый (Ж) цвет, очень хорошо вытравляющийся (В) и светопрочный. Аналогично получены следующие красители (приведены исходные в-ва для синтеза красителя, причем хлорангидрид указывается в случаях, когда он отличен от **IV**; колористич. тип полученного красителя и цвет выкраски на хлопчатобумажных волокнах): 2 моля 2-амино-4-сульфобензойная к-та → → 1-(4′-аминофенил)-3-метилпиразолон-5 (**V**) и 1 моль хлорангидрида 2-метилбутадиендикарбоновой-1,4 к-ты, с последующим омеднением, Ж; 2 моля Cu-комплекса 2-амино-5-сульфобензойная к-та (**VI**) → 1-(4′-амино-2′,2″-дисульфостильбенил-4″)-3-метилпиразолон-5 (**VII**) и 1 моль хлорангидрида 1,4-дихлорбутадиендикарбоновой-1,4 к-ты, Cu-комплекс, Ж; 1 моль **II** → *о*-толуидин и 1 моль 2-нафтиламиндисульфокислота-6,8 (**VIII**) → *м*-аминоэтилбензол, В, Ж; 0,6 моля 1-нафтиламиндисульфокислота-3,6 → → *м*-формиламиноанилин и 1,4 моля 2-нафтиламиндисульфокислота-5,7 → 2,5-диметиланилин, В, Ж; 1 моль **II** → → *м*-бензоиламиноанилин и 1 моль **II** → 2,5-диэтоксианилин, В, Ж; 1 моль смеси 3-аминопирендисульфокислот-5,8 и 5,10 → *м*-толуидин (**IX**) и 1 моль **II** → **III**, В, Ж-коричневый (К); 1 моль 4-аминоазобензолдисульфокислота-3,4′ (**X**) → **IX** и 1 моль **II** → **III**, В, Ж-К; 0,8 моля **X** → 2-метокси-5-метиланилин (**XI**) и 1,2 моля **II** → *м*-анизидин, В, оранжевый (О); 1 моль **VIII** → **IX** → **IX** → **XI** и 1 моль **VIII** → **III** → **IX**, В, красновато (КВ)-К; 1 моль сульфаниловая к-та → 1-нафтиламинсульфокислота-6 (**XII**) → → **IX** и 1 моль **X** → **IX**, В, желтовато (ЖВ)-К; 0,4 моля 3-аминопиренсульфокислота-4 → **IX** и 1,6 моля **II** → **XI**, В, ЖВ-О, 0,4 моля 4-аминоазобензолсульфокислоты-4′ и 1,6 моля **VIII** → **IX**, В, зеленовато (ЗВ)-Ж; 1 моль **II** → **III** и 1 моль анилин → **XII** → **XII** → 2-амино-8-нафтолсульфокислота-6, В, ЗВ-оливковый (ОЛ); 1 моль 2-ацетиламино-4-амино-4′-оксиазобензолкарбоновой-3′ к-ты и 1 моль **II** → **III**, с последующим омеднением, Ж; 0,5 моля 2-амино-4-сульфобензойная к-та → 1-(3′-аминофенил)-3-метилпиразолон-5 и 1,5 моля **VI** → **V**, с последующим омеднением, Ж; 1 моль 2-(4′-аминобензоиламино)-фенолсульфо-4-карбоновая-6 к-та (**XIII**) → **IX** и 1 моль **VI** → **V**, с последующим омеднением, Ж; 1 моль 2-амино-5-нитробензойная к-та → 1-(3′-сульфофенил)-3-метилпиразолон-5 (**XIV**) (с последующим восстановлением) и 1 моль **II** → **III**, с последующим омеднением, КВ-Ж; 1 моль 2-амино-5-нитробензойная к-та → 1-нафтолдисульфокислота-3,6 (с последующим восстановлением) и 1 моль **II** → **III**, Cu-комплекс, синевато (СВ)-красный (КР); 1 моль 1-амино-6-нитро-2-нафтолсульфокислота-4 → **XIV** (с последующим восстановлением) и 1 моль **II** → **III**, с последующим омеднением, КР; 1 моль 4-(4′-аминобензоиламино)-фенолсульфо-2-карбоновая-6 к-та → **IX** и 1 моль 4-аминофенол-2-сульфокарбоновая-6 к-та (**XV**) → **III**, с последующим омеднением, КВ-Ж; 1 моль 4-амино-4′-оксиазобензолкарбоновой-3′ к-ты и 1 моль **XV** → **IX**, с последующим омеднением, ЗВ-Ж; 1 моль **XV** → **III** и 1 моль **XIII** → **IX** → → **IX**, с последующим омеднением, КВ-Ж; 0,7 моля 2-амино-6-хлорфенолсульфокислота-4 (**XVI**) (щел.) → → 2-амино-5-нафтолсульфокислота-7 (**XVII**) и 1,3 моля **XVI** → **VII**, Cu-комплекс, К-Ж; 1 моль метилового эфира антраниловой к-ты → **XVII** и 1 моль Cu-комплекса 2 аминофенолдисульфокислота-4,6 → **XVII**, Cu-комплекс, бордо-КР; 1 моль 2-амино-5-нитроанизол → 1,8-диоксинафталиндисульфокислота-3,6 (с последующим восстановлением) и 1 моль **II** → **III**, Cu-комплекс КВ-С; 0,4 моля антраниловая к-та → **VII** → **IX** и 1,6 моля **VI** → **VII** → **IX**, Ni-комплекс, КВ-Ж; 0,9 моля Cu-комплекса **VI** → 4-аминоацетоацетанилид и 1,1 моля **XIII** → *м*-пропиониламиноанилин, с последующим омеднением, Ж; 1 моль амид **VI** → **V** и 1 моль 4-амино-4′-оксиазобензолсульфо-5′-карбоновой-3′ к-ты, с последующим омеднением, Ж; 1 моль метиламид **VI** → **VII** и 1 моль **II** → **III**, Cu-комплекс Ж; 0,7 моля Cu-комплекса 1-амино-8-нафтолдисульфокислота-3,6 (**XVIII**) ← дианизидин → **XVIII** и 1,3 моля Cu-комплекса **VI** → **VII**, Cu-комплекс, зеленый; 1 моль **XIII** → **IX** и 1 моль **II** → **III**, с последующим омеднением, Ж. К р-ру 58 ч. симм. бутадиен-1,4-дикарбокси-(5′-окси-7′-сульфонафтил-2′)-амида (**XIX**) в форме Na_2-соли в 800 ч. теплой воды прибавляют 60 ч. кристаллич. Na-ацетата, охлаждают до 0—5° и приливают охлажд. суспензию из 72 ч. диазотированного **XIII**, нейтрализуют в течение 4—5° час. р-ром $NaHCO_3$ до слабо-щел. р-ции, нагревают до ~ 90° и высаливают краситель, окрашивающий хлопковые волокна в КР цвет с последующим омеднением. К р-ру 239 ч. **XVII** и 40 ч. кристаллич. ацетата Na в 2000 ч. воды прибавляют в течение 3—4 час. 10%-ный бензольный р-р **IV**, нагревают до 70—80° и выделяют **XIX**. Аналогично получают следующие красители (указаны исходные в-ва, колористич. тип полученного красителя и цвет выкраски на хлопковых волокнах): 84,8 ч. 2-окси-3,5′-дикарбокси-4′-аминодифенилмочевинасульфокислоты-5″ и 58 ч. **XIX** (в ~ 25%-ном р-ре пиридина), Cu-комплекс, бордо-КР; 19,5 ч. *бис*-диазотированного диамина, полученного конденсацией 2 молей 2-нитро-5-аминобензойной к-ты с 1 молем **IV** и последующим восстановлением, и 25,4 ч. 1-(4′-сульфофенил)-3-метилпиразолона-5, Cu-комплекс или с последующим омеднением, желтовато-О; 24,4 ч. дианизидина диазотируют и сочетают с 30,4 ч. нафтол-1-дисульфокислоты-3,8, а затем с Cu-комплексом азосоединения 22,3 ч. **XVI** (щел.) → 58 ч. **XIX**, Cu-комплекс, С; 1096 ч. аминоазосоединения 4-нитро-4′-аминостильбендисульфокислота-2,2′ → **XI** диазотируют и сочетают в содовой среде с 584 ч. **XIX**, Cu-комплекс, серый; 21 ч. бутадиен-1,4-дикарбокси-(4″-ацетоацетиламино-2′,2″-дисульфостильбенил-4′)-амида ⇇ 5,6 ч. антраниловая к-та, последующим омеднением, ЗВ-Ж; 33 ч бутадиен-1,4-дикарбокси-(3″-сульфо-4″-аминодифенил-4′)-амида → 25 ч. 1-ацетоацетиламино-4-оксибензолкарбоновая-3 к-та, с последующим омеднением, Ж; 46 ч. **VI** диазотируют и сочетают со 104 ч. дипиразолона, полученного конденсацией **IV** + **VII**, Ni-комплекс, Ж; 79 ч. аминосоединения, полученного конденсацией 0,095 моля **XVII**, 0,105 моля 4-нитро-4′-аминостильбендисульфокислоты-2,2′ и 0,105 моля **IV** и последующим восстановлением, сочетают в содовой среде с 22,3 ч. **XVI** и высаливают полученное аминоазосоединение, которое вновь диазотируют и сочетают с 17,4 ч. 1-фенил-3-метилпиразолона-5, с по

XUM

следующим омеднением, КР. Приведены 4 примера крашения и печати полученными красителями, обладающими в большинстве случаев хорошими прочностями к мокрым обработкам и свету. В. Уфимцев

72637 П. Способ получения полиазокрасителей. Зиберт, Хусс, Вейсерт (Verfahren zur Herstellung von Polyazofarbstoffen. Siebert Arthur, Huss Richard, Weissert Josef) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüningl. Пат. ФРГ 904229, 15.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6857 (нем.)]

Полиазокрасители общей ф-лы амин → 1-амино- или 1-(3′- или 4′-аминобензоиламино)-8-нафтол-моно- или -ди-сульфокислота → 3,3′-диоксидифениламин (I) ← амин получают: а) сочетанием моноазокрасителя, из диазотированной 1-амино-8-нафтол-моно- или -дисульфокислоты или их 3′- или 4′-аминобензоиламинопроизводного и I, с 2 молями диазосоединения; б) диазотированный амин сочетают в щел. среде с 1-амино-8-нафтол-моно- или -дисульфокислотой или их 3′- или 4′-аминобензоиламинопроизводным, аминомоноазокраситель диазотируют дальше и сочетают с I, после чего дисазокраситель сочетают с диазотированным амином; в) диазотированный амин сочетают с I, моноазокраситель сочетают с диазотированной 1-амино-8-нафтол-моно- или -дисульфокислотой или их 3′- или 4′-аминобензоиламинопроизводным, после чего дисазокраситель сочетают с диазотированным амином; или г) аминомоноазокраситель, полученный сочетанием в щел. среде диазотированного амина с 1-амино-8-нафтол-моно- или -дисульфокислотой или их 3′- или 4′-аминобензоиламинопроизводным, диазотируют и сочетают в щел. среде с моноазокрасителем из диазотированного амина и I. При этом по крайней мере один из примененных аминов должен содержать ⩾1 сульфогруппу. 20 ч. I в 200 ч. воды и 120 объемн. ч. 0,1 н. NaOH растворяют, при охлаждении прибавляют суспензию из 34,1 ч. диазотированной 1-амино-8-нафтолдисульфокислоты-3,6 в форме Na-соли, прибавлением 0,1 н. NaOH устанавливают pH 10. К моноазокрасителю прибавляют сразу 17,3 ч. диазотированной сульфаниловой к-ты и 200 объемн. ч. 2н. NaOH, после 24 час. размешивания прибавляют 20 ч. ацетата Na, а затем 17,3 ч. диазотированного 2-хлор-4-нитроанилина. Полученный трисазокраситель высаливают NaCl и фильтруют, он растворяется в воде и окрашивает кожу в красновато-коричневый цвет с хорошей светопрочностью. К суспензии диазотированной 1-нафтиламин-6(+7)-сульфокислоты при pH 10 прибавляют I, моноазокраситель прибавляют к диазотированной 1-амино-8-нафтолдисульфокислоте-3,6 и сочетают с диазотированной 4-аминодифенилсульфокислотой-2, получают краситель, окрашивающий кожу в темно-коричневый цвет с фиолетовым оттенком, светопрочный и нечувствительный к к-там, щелочам и CH_2O. В. Уфимцев

72638 П. Способ получения хромосодержащих красителей. Дитмар, Пюттер (Verfahren zur Herstellung chromhaltiger Farbstoffe. Dittmar Gerhard, Pütter Rolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 929567, 12.04.56

Cr-содержащие красители получают обработкой солями хромовой к-ты красителей, содержащих хромирующиеся группы, причем хромирование проводят в присутствии восстанавливающих углеводов в щел. среде и, преимущественно, при нагревании. К р-ру 37,3 ч. моноазокрасителя строения 2-аминофенол-4-сульфамид → 1-фенил-3-метилпиразолон-5 в 1500 ч. воды и 8 ч. NaOH в течение 10 мин. при 100° приливают 200 ч. р-ра, содержащего 7,4 ч. $K_2Cr_2O_7$ и 13,5 ч. глюкозы, по окончании хромирования приливают CH_3COOH до pH 8,5 и высаливают 60 ч. NaCl; Cr-комплекс красителя окрашивает шерстяные волокна из слабокислой ванны в красновато-оранжевый цвет. Аналогично получены Cr-комплексы других красителей, причем, вместо глюкозы, можно применять другие восстанавливающие углеводы, а именно, галактозу, молочный сахар, маннозу, фруктозу, формозу, ксилозу и растворимый крахмал (приведены строение азокрасителей и цвета окраски

II

шерстяных волокон Cr-комплексами): антраниловая к-та → 1-(2′-хлорфенил)-3-метилпиразолон-5, красновато желтый; 2-амино-4-нитрофенол → 1-метилсульфониламино-7-нафтол (I), синевато-оливковый; 2-амино-4-хлорфенол → I, сине-серый; 2-аминофенол-4-сульфамид → I, серо-синий; 2-амино-4,6-дихлорфенол → I, сине-серый; 1-нафтиламин-4-сульфокислота → *о*-оксиацетанилид (с омылением ацетильного остатка), коричневый; 2-амино-4-хлорфенол → 2-нафтолсульфокислота-6, сине-фиолетовый; салициловая к-та ← 4,4′-диаминостильбендисульфокислота-2,2′ → салициловая к-та, желтовато-оранжевый. К р-ру 11,7 ч. 2-амино-6-нитрофенолсульфокислоты-5 в 250 ч. воды и 1,73 ч. NaOH прибавляют 9,55 ч. 3,5-дихлор-2-оксибензальдегида, при размешивании нагревают до кипения и в течение 30 мин. приливают р-р 4,3 ч. $K_2Cr_2O_7$ и 7,8 ч. глюкозы в 100 ч. воды и нагревают 3 часа при 95°, по охлаждении фильтруют и высаливают 120 ч. NaCl Cr-комплекс красителя, окрашивающий шерстяные волокна в коричневый цвет. Аналогичным хромированием эриохромцианина R получают Cr-комплекс, окрашивающий волокна кожи в красновато-синий цвет; а хромированием красителя ф-лы (II) — в желтый. В. Уфимцев

72639 П. Способ получения хромируемых моноазокрасителей. Кустер, Скетти (Verfahren zur Herstellung von chromierbaren Monoazofarbstoffen. Kuster Werner, Schetty Guido) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 923027, 31.01.55

Хромируемые моноазокрасители общей ф-лы (I) (R — алкил) получают сочетанием диазотированного 6-нитро-4-алкил-2-аминофенола, содержащего алкил с 4—8 атомами С или циклич. алкил, с 1-нафтолдисульфамидом-3,6 в щел. среде; после чего полученный кра-

I

ситель можно обработать Cr-отдающим средством так, чтобы на 2 моля красителя в образовавшемся комплексе содержался 1 атом Cr. 22,4 ч. 6-нитро-4-*трет*-амил-2-аминофенола и 4 ч. NaOH растворяют в 200 ч. воды, прибавляют р-р 6,9 ч. $NaNO_2$ в 35 ч. воды и эту смесь постепенно приливают при т-ре ⩽ 3° к смеси 25 объемн. ч. конц. HCl и 100 ч. воды. К полученной суспензии диазосоединения прибавляют $NaHCO_3$ до нейтр. р-ции на конго и приливают затем при 0° р-р 30,5 ч. 1-нафтолдисульфамида-3,6 (т. пл. 302—304°) и 12 ч. NaOH в 300 ч. воды, затем прибавляют 100 ч. пиридина и 10 ч. 25%-ного р-ра NH_3 и размешивают 16 час. при 0—3°, полученный краситель высаливают 40 ч. NaCl, отфильтровывают и промывают 2,5%-ным р-ром NaCl. Пасту красителя размешивают с 10 ч. 25%-ного NH_3 и 1000 ч. воды, прибавляют 100 объемн. ч. р-ра NH_4-дисалицилатохромиата (содержащего 3% Cr) и нагревают 6—10 час. при 90—100°, прибавляют 100 ч. NaCl, при 70—80° отфильтровывают полученный Cr-комплекс и промывают 5%-ным р-ром NaCl. Аналогичные красители и их Cr-комплексные соединения могут быть

получены с применением в качестве диазосоставляющей 6-нитро-4-*трет*-бутил-, 6-нитро-4-циклогексил- или 6-нитро-4-диизобутил-2-аминофенола. Красители и их Cr-комплексы окрашивают шерстяные и подобные волокна из нейтр. или слабокислой ванны в синие цвета с очень хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам; красители особенно пригодны для применения по однохромовому способу. В. Уфимцев

72640 П. **Способ получения кобальтсодержащих азокрасителей. Циккендрат, Бюлер** (Verfahren zur Herstellung neuer kobalthaltiger Azofarbstoffe. Zickendraht Christian, Bühler Arthur) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 937366, 5.01.56

В доп. к пат. ФРГ 921767, аналогичному франц. пат. 1071168 (РЖХим, 1956, 20436), Co-содержащие азокрасители получают обработкой моноазокрасителей общей ф-лы $R—N=N—A(NH_2)SO_2CH_3$, не содержащих карбоксильных или сульфогрупп (R — бензольный остаток, содержащий оксигруппу в *о*-положении к азогруппе; A — нафталиновый остаток, содержащий аминогруппу в соседнем положении с азогруппой) Co-отдающими средствами в щел. среде в кол-ве < 1 *г-атома* Co на 1 моль красителя. 22,1 ч. 5-нитро-2-аминофенола диазотируют и сочетают в кислой среде с 20,3 ч. 2-нафтиламин-6-метилсульфона (I), полученный моноазокраситель размешивают при 80—85° с 500 ч. воды с добавлением 40 ч. 30%-ного р-ра NaOH, прибавляют р-р 15,4 ч. кристаллич. $CoSO_4$ в 30 ч. воды и размешивают 30 мин. при 80—85°. Полученный Co-комплекс красителя высаливают NaCl; он окрашивает шерсть из нейтр. или слабокислой ванны в зелено-синий цвет. Аналогично получают Co-комплексы следующих моноазокрасителей (приведены диазо- и азосоставляющие и цвет выкраски Co-комплекса на волокнах шерсти): 2-амино-4,6-динитрофенол, I, оливковый; 2-амино-4,6-динитрофенол, 1-нафтиламин-5-метилсульфон, желтовато-оливковый; 5-нитро-2-аминофенол, 1-нафтиламин-5-метилсульфон, темно-зеленый, 4-хлор-6-нитро-2-аминофенол, I, серый; 4-хлор-5-нитро-2-аминофенол, I, синий; 4-метил-6-нитро-2-аминофенол, I, серый. Выкраски из слабощел., нейтр. или слабокислой ванны прочны к свету, валке, карбонизации и декатировке. В. Уфимцев

72641 П. **Способ получения трифенилметановых красителей. Шефер, Квинт** (Verfahren zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen. Schäfer Gustav, Quint Ferdinand) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormars Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 928006, 23.05.55

Трифенилметановые красители общего типа (I) (R — фенил или нафтил; R′— алкил или фенил) получают р-цией *о*-сульфобензойных к-т, их ангидридов или кислых солей с N-алкил или N-арилзамещ. ДФА (ДФА —

$$RR'N—C_6H_4—C(C_6H_4SO_3^-)=C_6H_4=NRR' \quad I$$

дифениламин) или N-алкилфенилнафтиламинами, незамещ. в одном из пара-положений к атому N, после чего полученные красители можно также сульфировать. 18,4 ч. ангидрида *о*-сульфобензойной к-ты (II) и 21,7 ч. N-этил-ДФА размешивают ~ 3 часа при 135—140°, после извлечения избытка II из растертого плава при помощи разб. HCl, получают краситель, который после сульфирования 6—8-кратным кол-вом 100%-ной H_2SO_4 окрашивает волокна шерсти и шелка в яркий сине (С)-зеленый (З) цвет; аналогичный краситель получают из II и N-метил-ДФА. Аналогично получены следующие красители (приведены исходные продукты и цвет выкраски сульфированного красителя): а) из II и 4-этокси-N-метил-ДФА, С-З; б) из II и N-бензил-ДФА, С-З; в) из II и 2,4,6-триметилтрифениламина, чистый З; г) из II и 3-окси-N-метил-ДФА, С-З; д) из II и N-метил-N-фенил-1-нафтиламина, З; е) из ангидрида 4-хлор-2-сульфобензойной к-ты и N-метил-ДФА или N-этил-ДФА, С-З. К 17 ч. 82,2%-ной 2,4-дисульфобензойной к-ты и 21,7 N-этил-ДФА в 50 ч. *о*-дихлорбензола при 100° приливают в течение 15—20 мин. 15,3 ч. $POCl_3$, а затем нагревают 3—4 часа при 135—140°, разбавляют 500 ч. воды, отгонкой с паром удаляют *о*-дихлорбензол и избыток амина, очищают 1 ч. животного угля и 10 ч. кизельгура и осаждают 275 объемн. ч. 20%-ной HCl и еще 2—3 раза очищают растворением в воде и осаждением 20%-ной HCl краситель, окрашивающий в С-З цвет. Аналогичный краситель получают из 2,4-дисульфобензойной к-ты и 22,7 ч. 4-этокси-N-метил-ДФА. Полученные красители отличаются хорошей ровняющей способностью и прочностью в особенности к свету. В. Уфимцев

72642 П. **Антрахиноновые красители. Хефл, Рандалл, Ренфру** (Anthraquinone dyestuffs. Hoefle Milton L., Randall David I., Renfrew Edgar E.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2730534, 10.01.56

Антрахиноновые красители общей ф-лы (I) ($R = C_6H_{4-n}Y_n$ $XSO_2N(R^4)R^5$; R^4— алкил, оксиалкил,

$$\text{антрахинон: } R^3, R^1 \text{ (1,8-положения)}, R^2, NHR \quad I$$

оксиалкоксиалкил, оксиполиалкоксиалкил или цианалкил; R^5— H или R^4; $R^4 + R^5$ вместе с атомом N могут составлять остаток морфолина; R^1, R^2 и R^3— H, окси-, амино-, алкиламино-, ариламино- или ациламиногруппа; Y — H, Cl, нитрогруппа или $SO_2N(R^4)R^5$; *n* — 0, 1 или 2) в большинстве своем являются дисперсными красителями для крашения ацетилцеллюлозных и синтетич. волокон, но среди них есть кубовые и пигментные красители, а также красители для окраски пластич. масс и спирт. р-ров. Благодаря присутствию сульфамидной группы I обладают значительно лучшими прочностями к свету и обесцвечивающим газам, по сравнению с аналогичными красителями, не содержащими этой группы. I получают по следующим способам: а) Конденсацией α-аминоантрахинонов с галоидарилсульфамидами или α-галоидантрахинонов с аминоарилсульфамидами в присутствии связывающих к-ту в-в и Cu или Cu^+- или Cu^{2+}-солей, в качестве катализаторов, при нагревании в органич. разбавителях или без них; б) р-цией 1,4-диоксиантрахинонов в форме их лейкосоединений или в присутствии последних с аминоарилсульфамидами в органич. р-рителях или без них, и преимущественно в присутствии H_3BO_3; в) удалением сульфогруппы (напр., при нагревании с глюкозой в водн.-щел. среде) из в-в, отвечающих ф-ле I, но кроме того содержащих сульфогруппу в орто-положении к амино- или окси-группе, находящейся в положении-1 антрахинонового ядра; г) превращением α-анилиноантрахинонов в соответствующие галоидангидриды сульфокислот при обработке галоидсульфоновой к-той (напр., $ClSO_3H$ или $BrSO_3H$) или обработкой α-анилиноантрахинонсульфокислот, содержащих сульфогруппу в анилиновом остатке, галоидирующими средствами типа $ClSO_3H$ или PCl_5 для превращения в галоидангидриды сульфокислот; после чего полученные галоидангидриды обрабатывают органич. аминами в присутствии или отсутствии воды или инертных органич. р-рителей и в присутствии связывающих к-ту в-в или без них. 250 ч. *п*-бром-N,N-*бис*-(2-оксиэтил)-бензолсульфамида (II), 160 ч. 1-амино-4-оксиантрахинона (III), 100 ч. ацетата Na, 30 ч. соды, 2 ч. ацетата Cu и

1320 ч. нитробензола нагревают 5 час. при 200°, отгоняют с паром нитробензол и отфильтровывают **I** (R = = *n*-$C_6H_4 - SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ (**IV**), R^1 = OH, R^2 и R^3 = H), окрашивающий ацетилцеллюлозные волокна (АЦ) в красновато-фиолетовый цвет. Аналогично получают следующие **I** (указаны исходные в-ва, R^1, R, R^2 и R^3, цвет выкраски и применение красителя): а) **II**, 1,4-диаминоантрахинон, NHR, **IV**, H, H, темно-зеленый для окраски пластич. масс и спирт. р-ров; б) *n*-бром-N,N-*бис*-{2-[2-(2-оксиэтокси)-этокси]-этил}-бензолсульфамид, 1,4-диаминоантрахинон, NHR, *n*-C_6H_4—$SO_2N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_2$, H, H, зеленовато-синий, для низших спиртов и кетонов; в) *n*-бром-N,N-диметилбензолсульфамид (**V**), 1-амино-5-бензоиламиноантрахинон, H, *n*-C_6H_4—$SO_2N(CH_3)_2$ (**VI**), H, $NHCOC_6H_5$, красный кубовый краситель; г) **V**, 1-амино-4-бензоиламиноантрахинон, $NHCOC_6H_5$, **VI**, H, H, фиолетовый кубовый краситель; д) при гидролизе предшествующего красителя нагреванием при 95° в р-ре 76%-ной H_2SO_4 получают **I**: NH_2, **VI**, H, H, фиолетово-синий для АЦ; е) *n*-бром-N-(2-оксиэтил)-бензолсульфамид (**Va**), **III**, OH, *n*-C_6H_4—$SO_2NH(CH_2CH_2OH)$ (**VII**), H, H, красно-фиолетовый для АЦ; ж) **II**, 1-амино-4-метил (или этил)-аминоантрахинон, $NHCH_3$ (или NHC_2H_5), **IV**, H, H, темно-синий для АЦ; з) *n*-бром-N,N-*бис*-{2-[2-(2-оксиэтокси)-этокси]-этил}-бензолсульфамид, 1,5-диокси-4,8-диаминоантрахинон (**VIII**), OH, *n*-C_6H_4—$SO_2N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_2$, OH, NHR, для спирт. р-ров; и) *n*-бром-N-(2-оксиэтил)-N-[2-(2-оксиэтокси)-этил]-бензолсульфамид, **VIII**, OH, *n*-C_6H_4—$SO_2N(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2OCH_2CH_2OH)$, OH, NHR, для АЦ; к) **II** или **V**, или **VIa**, 1-аминоантрахинон, H, **IV**, или **VII**, или **VI**, H, H, красный для АЦ; л) **II**, или **V**, или **VIa**, 1-амино-4-(2-оксиэтиламино)-антрахинон, $NH(CH_2CH_2OH)$, **IV**, или **VII**, или **VI**, синий для АЦ; м) **II**, **VIII**, OH, **IV**, OH, NHR, для АЦ; н) **II**, или **V**, или **VIa**, 1-аминоантрахинон, H, **IV** или **VII**, **VI**, красный для АЦ; о) **II**, *n*-(4-амино-1-антрахиониламино)-N-метилацетанилид, *n*-HN-C_6H_4—N-$(CH_3)COCH_3$, **IV**, H, H, сине-зеленый для АЦ; п) N,N'-*бис*-[*бис*-(2-цианэтил)]- или N,N'-*бис*-[*бис*-(2-оксиэтил)]-4-бром-*м*-бензолдисульфамид, **III**, OH, C_6H_3-2,4-$[SO_2N(CH_2CH_2CN)_2]_2$ или C_6H_3-2,4-$[SO_2N(CH_2CH_2OH)_2]_2$, H, H, розовый для АЦ; р) N,N-*бис*-(2-оксиэтил)-2-хлор-3,5-динитробензолсульфамид, **III**, OH, C_6H_2-2,4-$(NO_2)_2$-6-$SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$, H, H, красновато-оранжевый для АЦ; с) 3,4-дихлор-N,N-*бис*-(2-оксиэтил)-бензолсульфамид, **III**, OH, C_6H_3-2-Cl-4-$SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$, H, H, красно-фиолетовый для АЦ. 126 ч. 1-метиламино-4-бромантрахинона, 208 ч. N',N'-*бис*-(2-оксиэтил)-метаниламида (**IX**), 84 ч. ацетата Na, 10 ч. ацетата Cu и 1199 ч. нитробензола нагревают 8 час. при 140°, по охлаждении отфильтровывают **I** [R = *м*-C_6H_4—$SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$ (**X**); R^1 = $NHCH_3$; R^2 и R^3 = H], окрашивающий АЦ в синий цвет. 10 ч. хинизарина, 2 ч. лейкохинизарина, 12 ч. **IX**, 3 ч. безводн. H_3BO_3 и 60 ч. циклогексанола (**XI**) кипятят 9 час., отгоняют с водяным паром **XI**, прибавляют 3 ч. NaOH и окисляют медленным током воздуха в течение 1 часа, по охлаждении до 20° отфильтровывают осадок, размешивают его 15 мин. в 3 ч. NaOH и 150 ч. воды при 60° и по охлаждении отфильтровывают **I** (R^1 = OH, R = **X**), выход 61,6%, окрашивающий АЦ в фиолетовый цвет. 13,6 ч. лейкотетраоксиантрахинона, 14 ч. **IX**, 6 ч. безводн. H_3BO_3 и 75 ч. **XI** кипятят 14 час., отгоняют **XI** с водяным паром, по охлаждении отфильтровывают и сушат при 60°; 18,9 ч. сухого продукта загружают в 100 ч. нитробензола и 0,5 ч. пиперидина и кипятят 2,5 часа, водяным паром отгоняют нитробензол, после фильтрования и промывки водой получают 18,47 ч. **I** (R^1, R^2 и R^3 = OH, R = **X**), окрашивающий АЦ в сине-фиолетовый цвет. Аналогичные последним двум указанным красители получают при замене **IX** на N^1-(2-оксиэтил)-, N^1,N^1-диметил- или N^1-этил-метаниламид. К р-ру 10 ч. Na-соли 1-амино-4-{*м*-[*бис*-(2-оксиэтил)-сульфамил]-анилино}-антрахинон-2-сульфокислоты (полученной из Na-соли 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты и **IX** в 500 ч. воды при 95°, прибавляют 14 ч. глюкозы и ~100 ч. 20%-ного KOH, отфильтровывают и промывают водой 7 ч. **I** [R^1 = NH_2; R = X, R^2 и R^3 = H], окрашивающий АЦ в красновато-синий цвет. Аналогично из Na-соли 1-амино-4-[*м*-(2-оксиэтилсульфамил)-анилино]-антрахинон-2-сульфокислоты получают **I** [R^1 = NH_2, R = *м*-C_6H_4—SO_2NH-(CH_2CH_2OH), R^2 и R^3 = H] с аналогичными свойствами. 6 ч. 1-окси-4-(*о*-толуидино)-антрахинона постепенно при размешивании вносят в 18 ч. $ClSO_3H$ при 0—5°, нагревают 2 часа при 75°, избыток $ClSO_3H$ разрушают выливанием на лед, сульфохлорид отфильтровывают, промывают холодной водой и вносят в смесь 4 ч. диэтаноламина (**XII**) и 150 ч. ацетона, получают 6,03 ч. **I** [R^1 = OH; R = C_6H_3-2-CH_3-4-$SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$], окрашивающий АЦ в фиолетовый цвет. Аналогично получают следующие **I** (указаны исходные в-ва, R^1, R, R^2 и R^3, цвет выкраски и применение красителя): а) 1-(*о*-толуидино)-4,5,8-триоксиантрахинон, **XII**, OH, C_6H_3-2-CH_3-4-$SO_2N(CH_2CH_2OH)_2$, OH, OH, синий для АЦ; б) 1-(*n*-анизидино)-4-оксиантрахинон, **XII**, OH, C_6H_3-3-SO_2N-$(CH_2CH_2OH)_2$-4-OCH_3, H, H, фиолетовый для АЦ; в) 1,4-ди-(*n*-толуидино)-антрахинон, **XII**, NHR, C_6H_3-2-SO_2N-$(CH_2CH_2OH)_2$-4-CH_3 (**XIII**), H, H, г) 1-окси-4-(*n*-толуидино)-антрахинон, **XII**, OH, **XIII**, H, H, фиолетовый для АЦ; д) 1,5-ди-(*n*-толуидино)-антрахинон, моноэтаноламин, H, C_6H_3-2-$SO_2NH(CH_2CH_2OH)$-4-CH_3, H, NHR, сине-фиолетовый для АЦ; е) 1,5-ди-(*n*-толуидино)-4,8-диоксиантрахинон, **XII**, OH, **XIII**, OH, NHR, выход 74,1%, синий для АЦ; ж) 6-хлор-1-(*n*-толуидино)-антрахинон, **XII**, получают 4-[2'-*бис*-N,N-(2-оксиэтил)-сульфамил-4'-толуидино]-6-хлорантрахинон, алый для АЦ. В. Уфимцев

72643 П. Способ получения галоидсодержащих кубовых красителей. Цервек, Швамбергер (Verfahren zur Herstellung von halogenhaltigen Küpenfarbstoffen. Zerweck Werner, Schwamberger Emil) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 941382, 12.04.56

Галоидсодержащие кубовые красители общей ф-лы (**I**) (один или несколько R есть ариламиногруппы, остальные R—H) получают обработкой ариламинозамещ. ацедиантронов (полученных по герм. пат. 589639 и 635978) в любой последовательности галоидирующими и вызывающими замыкание карбазольного цикла

I A{ =C— / —C= }A, где A =

средствами, в особенности с добавлением переносчиков галоидов. В плав смеси 250 ч. $AlCl_3$ и 60 ч. $NaHSO_3$ при 80—85° вводят 20 ч. SO_2-газа, а затем 50 ч. антримида, полученного из α,α'-дихлорацедиантрона (**II**) и 1-аминоантрахинона по герм. пат. 589639, после ~3 час. размешивания при 80—85° образование карбазольного цикла заканчивается; прибавляют 0,5 ч. J_2, в течение 1 часа вводят 60 ч. Br_2 и размешивают еще 2 часа, выливанием плава на лед выделяют краситель, содержащий ~20% Br и окрашивающий из красно-коричневого куба в очень прочный цвет хаки. Аналогично полученный краситель, но без последующего бромирования, кипячением с разб. HCl освобождают от соединений Al, промывают и сушат; 50 ч. этого красителя тонко размалывают с 500 ч. *о*-хлортолуола, прибавляют 25 ч. SO_2Cl_2, нагревают 3 часа при 150° и 4—5 час. при 150—160°, после фильтрования и промывки получают

краситель, содержащий ~ 10% Cl и окрашивающий из красно-коричневого куба в очень прочный желтовато-коричневый цвет. 10 ч. антримида, полученного из **II** и 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона по герм. пат. 611512, обрабатывают $ClSO_3H$ при 20° для замыкания карбазольного цикла, прибавляют 0,2 ч. J_2, а затем 15 ч. Br_2 при 50—55° и размешивают еще несколько часов, выливанием на лед выделяют Br-содержащий краситель, окрашивающий из красно-коричневого куба в прочный желтоватый темно-коричневый цвет. В плав, полученный из смеси 200 ч. $AlCl_3$ и 32 ч. NaCl при ~80°, с пропусканием SO_2-газа, вносят 20 ч. продукта р-ции 1 моля тетрахлорацедиантрона с 4 молями 1-аминоантрахинона, полученного по пат. ФРГ 830690, после ~2 час. размешивания при 80—90° прибавляют 0,5 ч. J_2 и вводят 60 ч. Br_2, размешивают 2 часа при 80—90°, и выливанием на лед выделяют Br-содержащий краситель, окрашивающий в цвет хаки. Аналогично при применении в качестве исходного в-ва антримида, полученного из **II** и моноаминоацедиантрона, получают Br-содержащий краситель, окрашивающий в красновато-коричневый цвет. Полученные кубовые красители обладают высокими прочностями и, в частности, к изменению оттенка под влиянием капель воды и утюжки.

В. Уфимцев

72644 П. Получение кубовых красителей. Эбель, Рупп, Келлер (Production of vat dyestuffs. Ebel Friedrich, Rupp Walter, Keller Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2731464, 17.01.56

Кубовые красители общей ф-лы (I) [**Ia**, R — 1-амино-2-ацетилантрахинонил-4 (**II**), R′—H, R″—Cl; **Iб**, R—II, R′ = R″ = H; **Iв**, R—II, R′ + R″ совместно приконденсированное бензольное ядро; **Iг**, R—1-амино-2-ацетилантрахинонил-5, R′=R″=H; **Iд**, R—1-амино-2-ацетил-4-хлорантрахинонил-5, R′= R″= H] получают

конденсацией 1-амино-2-ацетилантрахинонов, содержащих по крайней мере еще 1 аминогруппу в α-положении и могущих содержать в антрахиноновом ядре в качестве заместителей галоиды, метокси- или циангруппы или углеводородные остатки, с образованием амидообразных соединений, напр., при р-ции с галоидангидридами карбоновых к-т или гетероциклич. соединениями, содержащими в кольце по крайней мере 1 группировку X—C=N— (X — галоид). В качестве таких ацилирующих средств применяют хлорангидриды щавелевой, фумаровой, хлорфумаровой, бензойной, уксусной, пропионовой, масляной, стеариновой, изофталевой (**III**), хлоризофталевой, нафталиндикарбоновой-2,6, дифенилкарбоновой-4, дифенилдикарбоновой-4,4′, азобензолдикарбоновой-4,4′, тримезиновой, пиридинкарбоновой-3 и -4, хинолинкарбоновой-6, антрахинонкарбоновой-2 (**IV**), 1-аминоантрахинонкарбоновой-2-, 1-бензоиламиноантрахинонкарбоновой-3, 1,9-тиазолантронкарбоновой-2 или 3,4-фталоилакридонкарбоновой-7, к-т, бромангидрид терефталевой к-ты, 2,4-дихлор-, 2,4-дибром, 2,4-дихлор-6-метил- и 2,4-дихлор-6-фенилпиримидин, 2,5-дихлорпиразин, 2,6-дихлор-4-метил-1,3,5-триазин, 2,4-дихлорхиназолин (**V**), 2,4-дихлор-6,7-бензхиназолин, 2,4-дихлор- и 2-фенил-4-хлор-6,7-фталоилхиназолин, 2-(антрахинонил-2′)-4-хлорхиназолин, 1,3-*бис*-(4′-хлор-6′,7′-фталоилхиназолил-2′)-бензол, 1,4-дихлорфталазин, 4,4′-дихлор-6,6′-дифенил-1,1′-3,3′-*бис*-диазин, хлористый цианур (**VI**), бромистый циануp, трихлорпурин или хлорангидрид 2-хлорхинолинкарбоновой-4 к-ты. Р-цию производного 1-амино-2-ацетилантрахинона с ацилирующим средством проводят, преимущественно, в инертном высококипящем органич. р-рителе при нагревании при 70—250° (120—210°) до прекращения выделения галоидоводорода. Применение связывающих к-ту средств, напр. поташа, ацетата Na, Na_2SO_3 или пиридина, вообще не является необходимым, но в некоторых случаях действует благоприятно. В случае применения в качестве исходных в-в диамино-2-ацетилантрахинонов ацилирующее средство следует применять в кол-ве ~ 1 экв, во избежание ацилирования 2-й аминогруппы. Красители окрашивают волокна природной и регенерированной целлюлозы и полиамидные волокна из холодного или горячего куба в ровные интенсивные цвета от красного (КР) до черного (Ч), обладающие высокими прочностями к хлору. 28 ч. 1,4-диамино-2-ацетилантрахинона (**VII**) растворяют в 800 ч. горячего *о*-дихлорбензола (**VIII**), охлаждают до 100°, прибавляют 14 ч. C_6H_5COCl, нагревают 2 часа при 180°, по охлаждении отфильтровывают, промывают C_6H_6 и сушат краситель, который затем растворяют в конц. H_2SO_4 и выливанием на смесь воды со льдом получают в тонкодисперсной форме; он окрашивает хлопковые волокна из коричневого (К)-КР холодного куба в чистый синий (С) цвет. Аналогично получают следующие красители (указаны кол-ва исходных в-в, длительность и т-ра р-ции, выход красителя, цвета куба и выкраски на хлопковых волокнах); 28 ч. **VII**, 10,1 ч. **III**, 780 ч. нитробензола (**IX**) 2 часа 180°, 34 ч. С кристаллич. красителя, К-КР, С; 28 ч. **VII**, 27 ч. **IV**, 800 ч. **IX**, 3 часа при кипении, 40 ч. красителя, К, красновато (КРВ)-С; 28 ч. **VII**, 8,1 ч. 2,4-дихлор-6-метилпиримидина, 500 ч. **IX**, 2 часа 180°, 28 ч. красителя, оливково (О)-зеленый (З), С; 28 ч. **VII**; 11,2 ч. 2,4-дихлор-6-фенилпиримидина, 500 ч. **IX**, 2 часа 180°, О-З, С; 28 ч. **VII**; 11,6 ч. 2,4,6-трихлорхиназолина, 500 ч. **IX**, 2 часа 180°, 30 ч. **Ia**, О-З, С; 28 ч. **VII**, 10 ч. **V**, 500 ч. **IX**, 2 часа 180°, **Iб**, —, С; 28 ч. **VII**; 12,5 ч. 2,4-дихлор-6,7-бензхиназолина, 500 ч. **IX**, 2 часа 180°, **Iв**, —, С-З; 28 ч. **VII**, 12,5 ч. 2,6-дихлор-8,9-бензптеридина, 500 ч. **IX**, 2 часа 180°, 35 ч. зеленовато-черного красителя, оливково-зеленый, зеленовато-черный; 28 ч. **VII**; 10 ч. дихлорфталазина, 500 ч. **IX**, 2 часа 180°, 30 ч. красителя, —, коричневый (К); 28 ч. **VII**, 6,5 ч. **VI**, 600 ч. **IX**, 2 часа 180°, 28 ч. красителя, О-З, КРВ-С; 28 ч. 1,5-диамино-2-ацетилантрахинона (**X**), 7,6 ч. хлорангидрида фумаровой к-ты, 700 ч. **IX**, 2 часа 180°, 29 ч. КР кристаллич. красителя, фиолетовый (Ф), ярко-КР; 28 ч. **X**, 10,2 ч. смеси **V** и хлорангидрида терефталевой к-ты (70 : 30), 800 ч. **IX**, 1,5 часа 180°, 31 ч. красителя, бордо (Б)-Ф, КР-К; 28 ч. **X**, 11,9 ч. хлорангидрида хлоризофталевой к-ты, 800 ч. **IX**, 1,5 часа 180°, —, тупой КР; 28 ч. **X**, 13,7 ч. хлорангидрида дифенилдикарбоновой-3,3′ к-ты, 800 ч. **IX**, 1,5 часа 180°, —, интенсивный синевато-КР-К; 28 ч. **X**, 31,6 ч. хлорангидрида 1-нитроантрахинонкарбоновой-2 к-ты, 1000 ч. **VIII**, 2 часа 180°, 49 ч. красителя, КР, интенсивный КР; 28 ч. **X**, 38,8 ч. хлорангидрида 3,4-фталоилакридонкарбоновой-7 к-ты, 800 ч. **IX**, 2 часа 180°, 60 ч. красителя, С-Ф, интенсивный КР-К; 28 ч. **X**, 10 ч. **V**, 500 ч. **IX**, 2 часа 180°, 32 ч. **Iг**, Ф, Б-КР; 32 ч. 1,5-диамино-4-хлор-2-ацетилантрахинона (т. пл. 272°), 12 ч. **III**, 500 ч. **IX**, 2 часа 180°, **Iд**, Ф, Б-К; 29,5 ч. 1,4,5-триамино-2-ацетилантрахинона (т. пл. > 320°), 28 ч. C_6H_5COCl, 800 ч. **IX**, 3 часа при кипении, т. пл. красителя 269—270°, Ф, С-серый (СР); 29,6 ч. 1,5-диамино-8-окси-2-ацетилантрахинона (возгоняется при ~ 300°), 10,1 ч. **III**, 800 ч. **IX**, 1,5 часа 180°, 35 ч. Ф красителя, —, ярко-Ф (непрочный к стирке, к хлору); 28 ч. 1,8-диамино-2-ацетилантрахинона (т. пл. 234—235°), 10,2 ч. **III**, 800 ч. **IX**, 1,5 часа 180°, 31 ч. красителя, О-Ч, Б-КР; 28 ч. **VII**, 37 ч.

2-фенил-4-хлор-6,7-фталоилхиназолина, 800 ч. **IX**, 3 часа 180°, 61 ч. красителя, О-К, З. 28 ч. **X**, 700 ч. **VIII** и 9,15 ч. **VI** нагревают 1,5 часа при 180°, прибавляют 5 ч. анилина и нагревают 1 час. при 180°, получают краситель, окрашивающий хлопковые волокна из К-Ф куба в КР цвет; аналогично при замене **VI** на 11,3 ч. хлорангидрида 2-хлорхинолинкарбоновой-4 к-ты, получают 32 ч. красителя, окрашивающего хлопковые волокна в КР цвет. К 19,9 ч. **V** в 500 ч. **IX** прибавляют 28 ч. **VII**, нагревают 1 час при 140°, прибавляют 22,3 ч. 1-аминоантрахинона и нагревают 1 час при 180°, получают 55 ч. СР кристаллич. красителя, окрашивающего хлопковые волокна из К куба в нейтр. СР цвет. К р-ру 20 ч. 2-этилантрахинона в 250 ч. 100%-ной H_2SO_4 при 80—85° в течение 25 мин. приливают смесь 20 ч. 98%-ной HNO_3 и 80 ч. 100%-ной H_2SO_4, размешивают еще 10 мин. и отфильтровывают, осадок промывают 200 ч. конц. H_2SO_4, размешивают в 50 ч. ледяной воды, нагревают 15 мин. при 90°, отфильтровывают и сушат 7,5 ч. 1,5-динитро-2-этилантрахинона, т. пл. 302—303°; маточный сернокислый р-р содержит 1,8-динитро-2-этилантрахинон, который аналогично указываемому ниже превращают в 1,8-динитро-2-ацетилантрахинон. 10 ч. 1,5-динитро-2-этилантрахинона при охлаждении смешивают со 150 ч. 40%-ного олеума, размешивают 30 мин., приливают 220 ч. 90%-ной H_2SO_4 и р-р 50 ч. кристаллич. сульфата Fe в 100 ч. воды и нагревают на водяной бане; при этом промежуточно полученный изоксазол разлагается с образованием 1-амино-5-нитро-2-ацетилантрахинона (т. пл. 294—295°; р-р окрашивается в К цвет), который выделяют выливанием в ледяную воду, фильтруют и промывают до нейтр. р-ции. Пасту последнего размешивают со 100—200 *мл* воды, прибавляют 15 ч. кристаллич. Na_2S и кипятят, получают 1,5-диамино-2-ацетилантрахинон, т. пл. 255° (из **IX**). Получены также следующие промежуточные продукты: 1-амино-4-хлор-5-нитро-2-ацетилантрахинон, т. пл. 285°; 1,4-диамино-5-нитро-2-ацетилантрахинон, т. пл. 255°; 1,8-динитро-2-ацетилантрахинон, т. пл. 238—240°. В. Уфимцев

См. также: Бispиразолоновые азокрасители 71667. Цианиновые красители 71669. Нитрозосоединения для окраски волокон 72697. Полупродукты для красителей 72616, 72618, 72620, 72632. Сточные воды анилокрасочной пром-сти 72403. Профзаболевания рабочих произ-ва красителей 73531, 73532

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *О. В. Матвеева, А. И. Матецкий*

72645. Ацетилирование хлопка парами уксусного ангидрида. (I). Ацетилирование с серной или перхлорной кислотой в качестве катализаторов. Сакурада, Сакагути (木綿の氣相洪酢化. 第1報. 硫酸ならびに過鹽素酸觸媒による酢化。櫻田一郎，坂口康義), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1957, **13**, № 1, 13—16 (японск.; рез. англ.)

Беленый хлопок пропитывают водн. р-ром H_2SO_4 или $HClO_4$, отжимают, подсушивают на воздухе и обрабатывают парами уксусного ангидрида при 30 или 60°. В отличие от вискозного шелка для предварительной обработки материала вместо воды могут быть использованы органич. р-рители, напр., низкомолекулярные спирты, сложные эфиры. Ацетилирование протекает гладко даже при низкой влажности материала, порядка 10%. Этот факт указывает на то, что жидкости легче проникают в хлопковое, чем в вискозное волокно. Однако при одинаково мягких условиях обработки скорость ацетилирования вискозного волокна выше, чем хлопка. О. Голосенко

72646. Предварительное сообщение о полностью ацетилированном хлопке. Бурас, Хобарт, Хамалайнен, Купер (A preliminary report on fully acetylated cotton. Buras Edmund M., Jr., Hobart Stanley R., Hamalainen Carl, Cooper Albert S.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 3, 214—222 (англ.)

Описаны способ получения и свойства высоко ацетилированного хлопка (ВАХ). Для предотвращения деградации целлюлозы р-цию проводят при 15° в присутствии 0,2-% $HClO_4$ в качестве катализатора. Чрезмерное набухание и растворимость ВАХ в присутствии уксусной к-ты устраняют за счет введения в реакционную смесь амилацетата (в качестве разбавителя уксусного ангидрида). Р-ция ацетилирования (А) хлопка заканчивается за 2,5 часа, причем степень А достигает 2,7—3,0 (42—45% ацетильных групп). Пряжа и готовые хлопчатобумажные ткани показывают меньшую степень А. ВАХ сохраняет свою волокнистую структуру, обладает хорошей механич. прочностью, малой гигроскопичностью, устойчив к истиранию; несмотря на термопластичность, допускает глажение при 250°. В некоторых отношениях свойства ВАХ выше, чем у частично ацетилированного хлопка и ацетатного шелка. Предполагается промышленное получение ВАХ на обычном оборудовании из нержавеющей стали. О. Голосенко

72647. Кинетика процесса ацетилирования волокон хлопка и джута. Сен, Рамасвами (Kinetics of fibrous acetylation of cotton and jute. Sen M. K., Ramaswamy M.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 3, T75—T80 (англ.)

Исследована скорость процесса ацетилирования (А) хлопка и джута в различных условиях конц-ии и т-ры реагентов, а также при различной начальной гигроскопич. влажности волокон. А проводилось в бензольной среде, а также в лед. уксусной к-те с применением уксусного ангидрида в качестве ацетилирующего агента и $HClO_4$ в качестве катализатора. Поскольку процесс А является гетерог. р-цией, сделана попытка истолковать кинетику процесса в свете современных теорий диффузии. Однако колич. интерпретация результатов для 5-компонентной системы оказалась весьма затруднительной. Поэтому сделаны только качеств. выводы о различии механизма диффузии реагентов в волокна хлопка и джута. Энергия активации хлопка 17 *ккал/моль* и джута 13 *ккал/моль*. К. Маркузе

72648. Влияние предварительной обработки на реакционную способность хлопка, измеряемую ацетилированием. Деминт, Хофпойр (Influence of pretreatment on the reactivity of cotton as measured by acetylation. Demint Robert J., Hoffpauir Carroll L.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 24, 290—294 (англ.)

Систематически исследовано влияние различных предварительных обработок хлопка (экстрагирование алкоголем, отварка, декристаллизация, мерсеризация, смачивание, энергичная сушка) на скорость ацетилирования (СА) в присутствии $HClO_4$, взятой в качестве катализатора. Отварка хлопка на 2%-ном р-ре NaOH, отварка в воде или просто тщательная замочка материала (с прожимами) значительно повышают СА. Декристаллизация материала (этиламином) также повышает СА, но в меньшей степени, чем отварка или замочка. В качестве наиболее простого и удобного метода повышения СА хлопка рекомендуется кратковременная обработка материала в кипящей воде. При

XUM

прочих равных условиях хлопок, взятый в виде ткани или пряжи, показывает более высокую СА, чем в виде свободного резаного волокна. Это объясняется лучшим сохранением теплоты в структуре ткани или пряжи, что повышает т-ру р-ции. О. Голосенко

72649. Предварительное сообщение о практическом использовании изделий из цианоэтилированного хлопка. Кэмптон (Preliminary report on service uses of cyanoethylated cotton products. Compton Jack), Text. Res. J., 1957, **27**, № 3, 222—231 (англ.)

Применение цианоэтилирования хлопка весьма существенно при выработке изделий, подвергающихся воздействию плесени, гниения, повышенной т-ры или кислой среды в процессе эксплуатации. Цианоэтилированный хлопок (ЦЭХ) отличается от обычного хлопка также иными красильными свойствами, пониженной гигроскопичностью, повышенными электроизоляционными свойствами и устойчивостью к истиранию. Подробно перечисляются виды изделий (главным образом технич.) из ЦЭХ и предполагаемый объем их сбыта. Приводятся схемы процессов цианоэтилирования хлопка в волокне и в виде тканей, обсуждается экономич. сторона вопроса. К. Маркузе

72650. Физические и химические свойства текстильных изделий из смешанной целлюлозно-перлоновой пряжи. Тёгель, Петцольд (Physikalisches und chemisches Verhalten von Textilerzeugnissen aus Zellulose/Perlon-Mischgespinsten. Tögel Erhard, Petzold Helmut), Dtsch. Textiltechn., 1957, **7**, № 1—2, 121—130 (нем.; рез. русск., англ.)

Сопоставляются физ. и хим. свойства хлопка, регенерированной целлюлозы, перлона и пряжи из смесей этих волокон. Приводятся литературные данные о строении этих волокон, набухании в воде, отношении к щелочам, к-там, окислителям, различным химикалиям, органич. р-рителям, а также об изменениях, претерпеваемых волокнами в процессе нагревания; приведены результаты собственных исследований усадки и удлинения смешанных нитей и тканей при различных хим. обработках. О. Голосенко

72651. Об активировании эфирами процесса хлоритного беления. Байер (Über die Aktivierung mit Estern bei der Chloritbleiche. Baier H.), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 1, 53—57 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Фирма Rhodiaceta (франц. пат. 1110066. См. РЖХим, 1956, 23690) предложила способ активирования хлоритных р-ров посредством сложных эфиров: этиллактата, этилтартрата, этилацетата, гликольацетата, глицеролформиата, этилфталата и др. Она указывала, что активирование эфирами, позволяя использовать почти нейтр. хлоритные ванны, снижает корродирующее действие хлоритных р-ров на нержавеющие стали и устраняет выделение газообразной двуокиси хлора. Опыты автора показывают, что активирование эфирами (этиллактатом и этилтартратом) не исключает коррозии нержавеющих сталей и что этот метод освобождает р-ры от запаха ClO_2 лишь при конц-иях хлорита, меньших 5 *г/л*. Кроме этого, при активировании эфирами процесс беления протекает гораздо медленнее, чем при активировании к-тами, требует т-ры не ниже 90° и начинается лишь после того, как pH ванны снизится до 5,6. Для достижения одинаковой степени белизны ткани в случае эфиров приходится применять либо удвоенную конц-ию хлорита, либо удвоенную продолжительность отбелки. По указанным причинам активирование эфирами следует признать невыгодным. В. Штуцер

72652. Хлоритное беление с применением органических сложных эфиров в качестве активаторов. Россе, Гийонне (Le blanchiment au chlorite activé aux esters organiques. Rosset Jean, Guyonnet Yves), Teintex, 1957, **22**, № 3, 181—182, 185, 187—188, 191, 193—194 (франц.); Melliand Textilber., 1957, **38**, № 4, 417—422 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Разработанный фирмой Rhodiaceta метод хлоритного беления (Б) с применением этилтартрата или этиллактата в качестве активаторов (взамен свободных к-т) устраняет выделение вредной ClO_2 в атмосферу, предотвращает коррозию аппаратуры из молибденовой нержавеющей стали и обеспечивает значительное снижение расхода $NaClO_2$ на отбелку. При таком методе Б возможно использование аппаратуры даже из обычной нержавеющей стали при условии введения в р-р небольших кол-в $NaNO_3$ в качестве ингибитора. Б акриловых или полиэфирных волокон производят в течение 2 час. при 96—98° в ванне, содержащей 3 *г/л* $NaClO_2$ (84%), 1 *г/л* этиллактата и 1—2 *г/л* $NaNO_3$; pH ванны: 7,0—7,5 в начале и 5,5—6,5 в конце процесса. Ванны используют многократно с небольшой добавкой $NaClO_2$ взамен израсходованной. Средний расход $NaClO_2$ на 1 *кг* материала составляет 18—21 *г*. Хлопчатобумажные ткани, прошедшие диастатич. расшлихтовку, отбеливают широким полотном на аппарате Бентелера по следующему режиму: а) пропитка р-ром 40 *г/л* $NaClO_2$ (50%), 10 *мл/л* этилтартрата, 3 *г/л* смачивателя и 5 *г/л* $NaNO_3$ при 100%-ном отжиме, б) пропаривание при 100° с выдержкой 30—35 мин. Скорость движения ткани 50 *м/мин*. Метод обеспечивает полное разрушение остатков хлопковых коробочек и удовлетворительную белизну, без необходимости в щел. отварке ткани. О. Голосенко

72653. Применение перегретого пара при хлоритном белении. Стшода (L'utilisation de la vapeur surchauffée dans le blanchiment au chlorite. Strzoda Jean), Teint. et apprêts, 1957, № 39, 37—39 (франц.)

В установке для непрерывного хлоритного беления фирмы Dungler ускорение процесса беления достигается за счет нагрева пропитанной ткани при помощи перегретого пара. Установка состоит из: 1) пропиточной машины с щел. варочным р-ром; 2) термич. реакционной камеры для прогрева мокрой ткани перегретым паром при 110° и выдержки ткани; 3) промывного отделения; 4) кисловочного отделения; 5) отделения для пропитки ткани хлоритным р-ром; 6) термич. камеры, подобной (2); 7) нейтрализационного отделения; 8—10) промывных отделений. Установка выполнена из нержавеющей стали с автоматич. электронной синхронизацией скорости движения ткани через отдельные ее элементы. Во всех отделениях применяется пневматич. отжим ткани, автоматич. регулирование т-ры и ввода материала. В отделениях (4) и (7), кроме того, установлены автоматич. приборы регулирования pH и в (1) и (5) уровня ванн с электромагнитным управлением подачи питающего р-ра. Рабочая скорость прохода ткани от 30 до 120 *м/мин*. Установка допускает использование ее также для перекисного или гипохлоритного беления. К. Маркузе

72654. Прогресс в способах беления. Истон, Уэйнберг (Progress in the art of bleaching. Easton B. K., Weinberg N.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, **46**, № 5, P161—P164 (англ.)

Краткий обзор развития способов беления текстильных волокон от древних времен до современности. Рассматриваются современные способы непрерывного перекисного беления тканей из целлюлозных волокон, аппаратного беления хлопчатобумажной пряжи, беления синтетич. и протеиновых волокон. Отмечается стремление к замене силиката Na фосфатными стабилизаторами. О. Голосенко

72655. О водородных мостиках и их важной роли в современных текстильно-отделочных процессах. Фи-

ХИМ

шер-Бобзин (Einführungsbeitrag über Wasserstoff-Brücken und deren wichtige Funktionen bei modernen Textilveredlungsprozessen. Fischer-Bobsien C. H.), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 8, 300—304; Chemischreiniger und Färber, 1957, 10, № 7, 104—110 (нем.)

Дано общее понятие о природе водородных связей. На ряде примеров и схем пояснено значение и роль электронного взаимодействия в процессах набухания, крашения, фиксации волокон, сгонки окрасок, задержки или усиления абсорбции красителей различными видами волокон. О. Голосенко

72656. **Окисление лейкосоединения в кубовый краситель. Шеффер** (Die Oxydation der Leukoverbindung zum Küpenfarbstoff. Schaeffer Albert), Melliand Textilber., 1957, 38, № 4, 428—431 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Производственный процесс окисления восстановленного на волокне красителя (К) осуществляется в 3 стадии: *1*) обработка окраски окислителями, *2*) кисловка ткани после окисления, *3*) проявление и фиксация К горячей мыловкой. В процессе обработки *1* во многих случаях еще не проявляются нормальные оттенки, свойственные К, поскольку часто образуются промежуточные соединения К, а не продукты полного окисления. Таковыми могут быть семихиноны, хингидроны, кетоформы К, а также продукты сочетания этих форм с полностью окисленным К. Свободные лейкокислоты К диссоциированы значительно меньше, чем их Na-соли. Поэтому процесс окисления восстановленного красителя, связанный с отщеплением электронов, значительно быстрее протекает в щел. среде, чем в кислой. Образующиеся в процессе обработки *1* и *2* промежуточные соединения К полностью расщепляются и переходят в стабильный краситель только в процессе мыловки при 90—100°. Поэтому при изучении окисления К нужно рассматривать все 3 фазы процесса совокупно. О. Голосенко

72657. **Теория крашения полиэфирных и полиакриловых волокон. Ремингтон, Шрёдер** (Theory of dyeing polyester and polyacrylic fibers. Remington W. R., Schroeder H. E.), Text. Res. J., 1957, 27, № 3, 177—185 (англ.)

Модифицированное полиакриловое волокно, содержащее основные группы (сополимер акрилонитрила с 6% винилпиридина), накрашивается анионными красителями (К). Так же ведет себя Cu (I)-комплекс полиакрилонитрила. Изучение процесса крашения показало, что он протекает по механизму солеобразования. Полиэтилентерефталаты могут окрашиваться только дисперсными К. Равновесное распределение К выражается прямолинейной зависимостью, что указывает на механизм растворения. Связь К с волокном, по-видимому, осуществляется за счет взаимодействия диполей. В случае крашения смесью двух разнородных дисперсных К, каждый из них растворяется в волокне независимо от другого. Ускорение крашения возможно за счет применения вспомогательных продуктов, вызывающих набухание волокна. Независимо от структуры этих в-в, повышение скорости диффузии К пропорционально мол. растворимости этих в-в в волокне. О. Голосенко

72658. **Крашение при температурах, превышающих 100°. Юстус** (La teinture aux températures supérieures à 100°C. Justus W.), Monit. text., 1957, 19, № 3, 87, 89, 91, 93, 95, 97, 99, 101, 103 (франц.)

Обзор современного состояния вопроса. Применение этого метода крашения особенно целесообразно: а) для получения более равномерных окрасок на искусств. шелке, б) для ускорения процесса крашения шерсти и в) для повышения накрашиваемости полиэфирных волокон. Высокотемпературному крашению текстильные материалы обычно подвергают в виде пряжи, обрабатываемой в форме катушек, бобин, крестовых шпуль, куличей или иных паковок. О. Голосенко

72659. **Красители для гидрофобных волокон. Шрёдер, Бойд** (Dyes for the hydrophobic fibers. Schroeder H. E., Boyd S. N.), Text. Res. J., 1957, 27, № 4, 275—285 (англ.)

Сделана попытка сопоставить строение некоторых дисперсных красителей со свойствами их окрасок на синтетич. волокнах. Выявлены следующие закономерности. Прочность к стирке, сублимации и химчистке повышается с увеличением мол. размеров красителя и понижением его растворимости в воде или р-рителях. Присутствие свободной аминогруппы в молекуле красителя снижает его светопрочность. Понижение основного характера аминогруппы (за счет замещения ее ацильными или арильными остатками или введения электроноакцепторных групп в орто положение) в большинстве случаев содействует повышению светопрочности красителя. К. Маркузе

72660. **Триацетатное волокно. Атлунг** (Triacetat — en ny og dog gammel textilfiber. Atlung Else), Tidsskr. textiltekn., 1957, 15, № 4, 72—74 (датск.; рез. англ.)

На основе опубликованных данных обсуждаются свойства триацетатного волокна и его отличия и преимущества по сравнению с обычным ацетатным шелком. Дается обзор состояния произ-ва этого нового вида волокна, а также методов фиксации и крашения изготовленных из него изделий. О. Голосенко

72661. **Светопрочность окрашенных волокон. Статистическое исследование. Джайлс** (The light fastness of dyed fibres — A statistical study. Giles G. H.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 4, 127—160 (англ.)

В результате статистич. обработки 16 тыс. опубликованных данных по светопрочности коммерческих красителей (К) на текстильных изделиях выведены следующие закономерности. а) На различных текстильных волокнах светопрочность данного К тем выше, чем выше степень гигроскопичности волокна (при условии, что она $> 4\%$). Обычно К более светопрочны на вискозе, чем на хлопке; на хлопке, чем на найлоне; на шерсти, чем на шелке; на ацетатном шелке, чем на триацетате. б) Для случая новых текстильных волокон с гигроскопич. влажностью $< 4\%$ это правило обращается. Здесь более гидрофобные волокна характеризуются повышенной светопрочностью окрасок. в) Светопрочность окрасок в результате нанесения на волокно посторонних в-в (матирующих в-в, смол, катионактивных продуктов) большей частью понижается. г) Десятикратное увеличение глубины окрасок повышает светопрочность в среднем на 1,5 ед. для случая водорастворимых, дисперсных и кубовых К и на 3 ед. для случая азо- и сернистых К. Замечено, что К, имеющие низкую светопрочность на непротеиновых волокнах, показывают на шерсти и шелке на 1—2 ед. более высокую прочность; в то же время наиболее светопрочные на непротеиновых волокнах К показывают на протеиновых волокнах пониженную на 1—2 ед. светопрочность. Повышению светопрочности нерастворимых К содействует агрегирование частиц К внутри волокна. О. Голосенко

72662. **Современная техника крашения. Мёнье** (Modern textile dyeing techniques. Meunier P. L.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 7, P250—P255 (англ.)

Обзор современных непрерывных способов крашения тканей из целлюлозных волокон и новых методов крашения пряжи и тканей из синтетич. волокон. Библ. 32 назв. О. Голосенко

72663. Однотонное крашение смесей из целлюлозных и полиамидных волокон диазотирующимися красителями. Верлих (Gleichtonfärbungen von Polyamid-Zellulose-Fasermischungen mit Diazotierungsfarbstoffen. Werlich Hans-Heinz), Färber und Chemischreiniger, 1957, **10**, № 1, 11—13 (нем.)

Для получения прочных к стирке окрасок на смешанной пряже или ткани, содержащей как целлюлозные волокна (ЦВ), так и полиамидные волокна (ПАВ) целесообразно применять прямые диазотирующиеся красители (К). На основе проведенных исследований весь ассортимент прямых К делится на 4 группы, показывающие различное отношение к накрашиванию смесей ПАВ и ЦВ. Получение однотонных окрасок вполне возможно при использовании вспомогательных в-в. Для понижения относительного поглощения красителя ПАВ в ванну добавляют анионактивные продукты (сульфированные жирные алкоголи и т. п.). Для разрешения обратной задачи, т. е. усиления накрашиваемости ПАВ или понижения накрашиваемости ЦВ, вводят в ванну CH_3COONH_4 или неионогенный продукт. Различное отношение К к этим 2 волокнам связывается с размерами молекулы К и кол-вом присутствующих сульфогрупп. К с одной сульфогруппой преимущественно выбираются ПАВ, а с несколькими сульфогруппами ЦВ. Отмечается, что окраски на ПАВ требуют повышенного расхода $NaNO_2$ на процесс диазотирования вследствие частичного расхода HNO_2 на дезаминирование концевых групп волокна

К. Маркузе

72664. Поведение сернистых красителей при высокотемпературном крашении. Диркес, Вильгельм (Das Verhalten von Schwefelfarbstoffen in der Hochtemperaturfärberei. Dierkes G., Wilhelm G.), Z. ges. Textilind., 1957, **59**, № 8, 311—313 (нем.)

Экспериментальные опыты по крашению хлопчатобумажной пряжи в форме крестовых шпуль на лабор. красильном аппарате Тиса при т-ре 120° показали на возможность использования для этой цели сернистых красителей (К). Такой метод крашения ускоряет процесс и улучшает прокрас материала, не изменяя показателей прочности окрасок. Однако при этом некоторые К (главным образом из числа тех, которые в нормальных условиях требуют т-ры крашения в 50—60°) испытывают изменение своего оттенка. Для обеспечения нормальной выбираемости К из ванны во многих случаях требовалось понижать т-ру крашения в конце процесса до 70°, и иногда также сокращать дозировку Na_2S. Немногие отдельные виды К (напр. иммедиаль бордо спец.) оказались непригодными для высокотемпературного крашения, так как разрушались от чрезмерного нагревания р-ра.

О. Голосенко

72665. Нерастворимые азокрасители на найлоне и перлоне (крашение офна-перл солями). Лёвенфельд (Colorants azoïques insolubles sur Nylon et Perlon (teintures aux Sels d'Ofna-perl). Loewenfeld), Teint. et apprêts, 1957, № 39, 14—19 (франц.)

Офна-перл соли (Фарбверке, Хёхст) представляют собою стойкие диазоаминосоединения, получаемые взаимодействием диазотированных оснований с вторичными аминами. Для крашения найлона и перлона применяют щел. ванну, содержащую один из нафтолов ряда AS, офна-перл соль, диспергатор (офнапон AS) и поваренную соль. Крашение ведут 1 час при 70°. После этого материал прополаскивают и проявляют окраску в течение 10—20 мин. при 70° в р-ре 3 *г/л* H_2SO_4. Для крашения полиамидных волокон иного типа, кроме указанных (напр., рилсана), эти красители непригодны. Ассортимент выпущенных офна-перл солей состоит из 4 марок. Они позволяют в комбинации с различными нафтолами получать насыщ. яркие и весьма светопрочные красные, желтые, бордовые и черные оттенки и удовлетворительной светопрочности голубые, синие, зеленые и коричневые цвета. Красители отличаются простотой применения, хорошей эгализационной способностью и очень высокой прочностью к мокрым обработкам. Подробно описаны методы применения этих красителей для крашения пряжи, тканей, а также смесок из полиамидных волокон с шерстью, ацетатным шелком, мерсеризованным хлопком. Приводятся рекомендуемые комбинации офна-перл солей с нафтолами и показатели прочности этих окрасок.

К. Маркузе

72666. Химизм и техника крашения полиакрилонитрильных волокон по медно (I)-ионному методу. Рат, Рем, Румлер, Шпехт (Chemismus und Technik des Färbens von Polyacrylnitrilfasern nach dem Kupfer (I)-ionen-Verfahren. Rath H., Rehm H., Rummler H., Specht E.), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 4, 431—435 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На основе обсуждения опубликованных теорий хим. взаимодействия полиакрилонитрильных волокон (ПВ) с ионами закиси меди и анионными красителями, а также на основе собственных экспериментов авторы считают наиболее вероятным следующий механизм процесса крашения. Ионы закиси меди первоначально присоединяются к нитрильному азоту за счет его свободной электронной пары. Эта связь нежесткая, допускающая диссоциацию комплекса с отщеплением Cu^+. В процессе крашения анион неорганич. к-ты постепенно вытесняется медленно диффундирующим красильным анионом: $=CH-\overset{+}{C}=N-Cu]+X^- \rightleftarrows [=CH-C\equiv\overset{+}{N}-Cu]+X^- \xrightarrow[KpSO_3]{-CuX} [=CH-C\equiv\overset{+}{N}-Cu]^+ \, KpSO_3{}^-$ (X — анион к-ты; Кр-остаток красителя). ПВ присоединяет на каждый анион моносульфокислоты красителя 1 атом Cu и на анион дисульфокислоты 2 атома Cu. Кроме того, независимо от вида и конц-ии красителя, волокно поглощает некоторое дополнительное кол-во ионов Cu^+, не вступающих во взаимодействие с красителем. Предполагается, что они связываются COOH-группами (образующимися вследствие омыления некоторых CN-групп), образуя незаряженный комплекс, координативно насыщ. 3 соседними CN-группами. Расчет показывает присутствие 4—5 COOH-групп в макромолекуле ПВ (~ 0,05 ммолей на 1 *г* волокна с мол. в. 80 000—100 000). При обработке окраски в кипящей воде введение комплексообразователя типа трилона не увеличивает схода красителя с чистого ПВ, но вызывает значительный сход красителя с сополимеров. Меньшая стабильность Cu-комплекса сополимеров говорит за то, что часть координативных связей исходит не от CN-групп.

К. Маркузе

72667. Новый способ крашения полиакрилонитрильных волокон. Вагнер (Ein neues Verfahren zum Färben von Polyacrylnitrilfasern. Wagner Erich), Dtsch. Textiltechn., 1957, **7**, № 1-2, 145—148 (нем.; рез. русск., англ.)

Сущность способа состоит в переводе нитрильных групп в амидоксимные за счет обработки полиакрилонитрильных волокон (ПВ) гидроксиламином: $=CHCN + NH_2OH \quad =CHC(NH_2)NOH$. Поскольку катионный характер аминогруппы перекрывает слабоанионные свойства оксимной группы, модифицированное ПВ наряду с приобретением способности к поглощению К анионного типа понижает сорбционную способность к основным К. Условия модифицирования ПВ следующие. Обработка в течение 30 мин. при 80—90° в р-ре 10—25 *г* гидроксиламинсульфата (или хлорида) на 1 *л* воды. Путем осторожного введения щелочи pH ванны постепенно повышают с 2,0 до 6,5.

ХИМ

После модифицирования желательна обработка материала умягчающим препаратом для устранения его повышенной жесткости и кисловка (с последующей промывкой) для стабилизации новой хим. формы и усиления накрашиваемости волокна. Модифицированное ПВ позволяет получать однотонное крашение смешанных изделий с шерстью однованным способом, почему представляет большой интерес. Наиболее целесообразно модифицирование ПВ осуществлять в процессе произ-ва волокна. Проведение процесса на готовых тканях затрудняется тем, что в местах переплетения полный эффект взаимодействия с гидроксиламином не достигается и это отражается на равномерности окраски. Относительно высокая стоимость гидроксиламина (особенно его солянокислой соли) препятствует широкому использованию нового способа в пром-сти. К. Маркузе

72668. Крашение текстильных изделий из смешанной перлоново-целлюлозной пряжи. Квек (Das Färben von Textilerzeugnissen aus Perlon/Zellulose-Mischgespinsten. Queck Karl), Dtsch. Textiltechn., 1957, **7**, № 1-2, 136—139 (нем.; рез. русск., англ.)

Приводятся краткие литературные сведения о теории крашения целлюлозы и перлона, а также применяемых способах окраски этих волокон. Более подробно рассматриваются однованные способы крашения смешанных изделий прямыми красителями (К), комбинациями прямых и дисперсных К, нейтрально-красящими кислотными или металлосодержащими К, индантреновыми, нафтолевыми и сернистыми К. Последние находят в ГДР практич. использование для крашения рабочих костюмов в стандартные цвета. О. Голосенко

72669. Микрофикс — новый способ пигментного крашения компании «Ciba Aktiengesellschaft». Вебер (Das Mikrofix-Verfahren, ein neues Pigmentfärbeverfahren der CIBA Aktiengesellschaft. Weber Th.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, **12**, № 4, 211—224 (нем.)

Фирма Циба выпустила ассортимент пигментных красителей (К) для крашения тканей по методу плюсования. К пригодны для крашения занавесей, гардин, рубашечных, блузочных, плательных, плащевых, подкладочных и других видов тканей в светлые цвета. Они хорошо фиксируются на волокнах любой природы и в связи с отсутствием хим. сродства дают равномерные окраски на смешанных тканях, неравномерной вискозе, хлопчатобумажных тканях с мертвыми волокнами. Методы применения красителей и технологические режимы обработки детально описаны. К. Маркузе

72670. Крашение текстильных изделий пигментными красителями со связующими веществами (в частности) по гелизариновому способу (II). Кремер (Das Färben von Textilien mit Pigmentfarbstoffen und Bindemitteln unter besonderer Berücksichtigung des Helizarin (R)-F-Verfahrens (II). Craemer Karl), Textil-Praxis, 1956, **11**, № 9, 902—907 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Взамен гелизарина FD выпущен более совершенный связующий препарат — гелизарин F. С этим препаратом плюсовочный р-р составляется только из 2-компонентов: гелизаринового красителя и связывателя. Добавка защитных коллоидов для стабилизации плюсовочной ванны и предотвращения миграции пигментов отпадает. Подробно описывается способ использования гелизариновых красителей для крашения тканей на плюсовке, а также для одновременного с крашением аппретирования тканей смолами. Приводятся рецептура аппретов, способы вытравки и сгонки красителей с волокна, показатели прочности окрасок 16 гелизариновыми красителями. Указываются виды изделий, для крашения которых гелизариновые красители нашли широкое применение. См. РЖХим, 1957, 67257. К. Маркузе

72671. Современные резервные методы печати по нафтолам ряда AS. Шпицнер, Штей (Das Reservieren von Naphtol-AS-Kombinationen im Rolleauxdruck unter neuesten Gesichtspunkten. Spitzner Karlheinz, Stei Armin), Dtsch. Textiltechn., 1957, **7**, № 4, 261—263 (нем.)

Обычный способ резервной печати под вариаминовое крашение основан на способности диазорастворов из вариаминовых оснований вступать в р-цию сочетания с нафтолами ряда AS в узком интервале pH 7—8,2. Вводимые в состав резерва кислые соли (виннокислый NH_4, $Al_2(SO_4)_3$ и т. п.) снижают уровень pH до <6 и этим предотвращают возможность *азо*-сочетания. Для получения цветных резервов применяют диазосоли, обладающие высокой энергией сочетания, т. е. взаимодействующие с нафтолами при $pH < 6$ или кубозолевые красители, проявляющиеся по бихроматному способу. В последнее время круг красителей, используемых для резервного метода печати по холодным фонам, значительно расширился. Для получения голубых оттенков особенно интересно использование фталоген-ярко-голубого IF2G, проявляемого на окрашенном товаре по мокрому бисульфитному способу. Большая гамма оттенков может быть получена с помощью пигментных красителей. Наиболее пригодны для этой цели акраминовые красители и принтофиксы, не требующие высокотемпературной конденсации. Использование гелизаринов и имперонов также возможно, но в этом случае требуется 5-минутный прогрев набитой нафтолированной ткани при 140° до пропуска ее на диазораствор. Получение резервных расцветок значительно облегчается при использовании нового вспомогательного продукта — резерва H (фирма Фарбверке, Хёхст). Он представляет собой растворимую NH_4-соль гидразинсульфокислоты. В процессе сушки набитой ткани продукт переходит в нерастворимое соединение, имеющее восстановительные свойства. Использование этого продукта для получения белых и цветных кубозолевых резервов под вариаминовый синий и другие до сих пор трудно поддававшиеся резервированию комбинации нафтоловых красителей, значительно обогащет ассортимент расцветок набивных тканей. Приведена подробная рецептура приготовления резервных печатных красок и технологич. условия обработки. К. Маркузе

72672. Новое в получении белых и цветных резервов по фталогеновым окраскам. Гунд (Neues über Weiß- und Buntreserven unter Phtalogen-Farbstoffen. Gund F.), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 4, 440—442 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для получения белых и цветных резервов по плюсам из фталоген-ярко-синего JF3G и фталоген-ярко-зеленого JFFB применяют набивку ткани цинковыми солями [$ZnSO_4$, $Zn(CH_3COO)_2$] или вводят ZnO в состав рапидогеновых или антразолевых красителей. Набитые краски проявляют запариванием в кислой атмосфере. Затем ткань плюсуют фталогенами, сушат, конденсируют при 135°, подвергают горячей кисловке, промывке и мыловке. Статья иллюстрирована производственными образцами набитых тканей с приложением рецептуры и режима обработки. О. Голосенко

72673. Влияние химической модификации хлопковой целлюлозы на ее устойчивость к воспламенению и тлению. Пачу, Швенкер (The effect of chemical modification on the flame and glow resistance of cotton cellulose. Pacsu Eugene, Schwenker Robert F., Jr), Text. Res. J., 1957, **27**, № 2, 173—175 (англ.)

Изучение процесса пиролитич. распада целлюлозы

(Ц) дало основание предполагать, что непосредственной причиной воспламеняемости Ц является термич. распад промежуточного продукта — левоглюкозана (1,6-ангидро-β-*d*-глюкопиранозы), сопровождаемый выделением летучих легко воспламеняемых продуктов. Отсюда сделан вывод, что хим. модификация первичной спирт. группы у 6-го углеродного атома глюкозного остатка, предотвращающая образование левоглюкозана, может содействовать повышению огнестойкости Ц. Опыты: а) по этерификации шестой ОН-группы метилсульфохлоридом (мезилхлоридом) в пиридиновом р-ре, б) по частичному замещению мезилоксигрупп ($-OSO_2CH_3$) галоидами и в) по фосфорилированию Ц позволили установить следующее. Мезилцеллюлоза обладает умеренной и недостаточной жаростойкостью. Частичная замена мезилоксигрупп на атомы J и Br обеспечивает получение огнестойкого эффекта как на тяжелых, так и легких тканях. Фтор- и хлорпроизводные мезилцеллюлозы оказались менее эффективными. Наилучшие результаты были получены при комбинировании мезилирования и фосфорилирования Ц с последующим частичным замещением мезоксигрупп на атомы Br и J (процесс фосфорилирования и мезилирования проводился в пиридиновой среде с помощью диэтилхлорфосфата). В результате такой обработки достигается высокий и стойкий к стирке огнезащитный эффект, предотвращающий воспламенение и тление материала, без понижения его механич. прочности. О. Голосенко

72674. Отношение к хлору тканей, обработанных смолами. Энисхенслин (Das Verhalten harzbehandelter Gewebe beim Chloren. Aenishänslin R.), Ciba-Rundschau, 1957, № 131, 46—48 (нем.)

Изделия из тканей, имеющих перманентную несминаемую, безусадочную и тисненую отделку, полученную с помощью искусств. смол, как правило, не следует подвергать стирке с применением хлорных отбеливающих средств. В крайнем случае, после хлорной обработки должна производиться тщательная промывка с применением тиосульфата Na или бисульфита Na, в качестве антихлора. В противном случае всегда возможно пожелтение ткани и снижение ее механич. прочности. О. Голосенко

72675. Механизм придания целлюлозным тканям несминаемости с помощью диметилолэтиленмочевины. Уолтер, Баксбаум, Грин (The mechanism of crease resistance development on cellulosic fabrics treated with dimethylol ethylene urea. Walter H. C., Buxbaum J. K., Green L. Q.), Text. Res. J., 1957, 27, № 2, 146—149 (англ.)

Диметилолэтиленмочевина (ДМ) при повышенной т-ре и наличии кислых катализаторов взаимодействует с целлюлозой, сообщая тканям высокую устойчивость к сминанию и усадке. Целлюлоза, обработанная ДМ, обладает повышенным модулем упругости, пониженной набухаемостью и полной нерастворимостью в медноаммиачном р-ре. С помощью реактива Толленса было показано, что при этом смола равномерно распространяется по всему сечению волокна. Поверхностное отложение ее не имеет места. ДМ, как таковая, в результате действия к-т и повышенной т-ры не образует водонерастворимых продуктов и сообщаемая ею стойкость эффекта отделки исключительно приписывается хим. взаимодействию с целлюлозой. Это взаимодействие состоит не в простом замещении спирт. групп волокна, а в образовании межмолекулярных поперечных связей. Характерное отличие ДМ от метилольных соединений мочевины и меламина, обусловливающее получение более качеств. результатов отделки, заключается в бифункциональности ДМ, отсутствии у атомов азота ДМ электронодонорных свойств и хорошей растворимости продукта. О. Г.

72676. Об устойчивой к мокрому сминанию отделке хлопчатобумажных тканей. Ваннов (Ueber die Nassknitterfestausrüstung von Geweben aus Baumwolle. Wannow H. A.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 3, 157—163 (нем.)

Прямая связь между сминаемостью тканей в сухом и мокром состоянии не всегда существует. В частности, ткани, недостаточно устойчивые к сухому сминанию, могут быть устойчивы к мокрому сминанию. Хорошие результаты дает пропитка ткани в р-ре 100 *г/л* кассурита MLP (жидкого), 80 *г/л* каурита W (пасты) и 5 *г/л* NH_4Cl с небольшой добавкой (10—20 *г/л*) умягчающих препаратов. После плюсования (отжим 75—80%) ткань сушат на игольчатой раме или петлевой сушилке при т-ре $< 100°$, каландрируют и фиксируют 3—5 мин. при 120—150°. Эффект мокрой несминаемости достигается уже при 12°. Более высокая т-ра конденсации улучшает устойчивость главным образом только к сухому сминанию и при этом увеличивает потерю механич. прочности волокна. После конденсации производят промывку в мыльно-содовом р-ре при 100°, сушку и отделку ткани. Наилучший эффект мокрой несминаемости, устраняющий необходимость глажения стиранных изделий, достигается на более тяжелых, но не очень плотных тканях, вырабатываемых из пряжи низких номеров и пониженной крутки. Светлые цвета окрасок, негеометрич. формы печатного узора и матовая отделка делают менее заметной остающуюся легкую замятость ткани. О. Голосенко

72677. Сравнение методов несминаемой отделки хлопка. Кук, Рот, Солсбери, Свитлык, Ло (Comparison of wrinkle-resistant finishes for cotton. Cooke T. F., Roth P. B., Salsbury J. M., Switlyk G., Loo W. J. van), Text Res. J., 1957, 27, № 2, 150—165 (англ.)

Проведено сравнительное изучение эффективности метилольных производных мочевины (М), этиленмочевины (ЭМ), меламина (МЛ) и модифицированного меламина (ММЛ) в отношении изменения угла сминания, механич. прочности и пожелтения ткани (Т) при отбелке. Варьировались конц-ии продуктов, термич. условия фиксации, типы катализаторов. При равном содержании смол наибольший угол сминания показывают Т, обработанные ЭМ, и наименьший — Т, обработанные М. После хлорной промывки устойчивость к сминанию лучше сохраняется при отделке с помощью МЛ. При одинаковом угле сминания наиболее высокую механич. прочность Т обеспечивают МЛ и М. Т, отделанные ЭМ и МЛ, показывают в результате повторных хлорных обработок небольшое снижение прочности и пожелтение в отличие от Т, обработанных М, показывающих наиболее сильное изменение этих показателей. Из катализаторов наилучший эффект отделки обеспечивают металлич. соли неорганич. к-т и затем солянокислая соль алканоламина. Аммониевые соли в большинстве случаев показали посредственные результаты. См. также РЖХим, 1957, 55607. К. Маркузе

72678. Зависимость между свойствами хлопчатобумажных тканей, отделанных смолами, и количеством нанесенных твердых веществ. Фостер (A simplified relationship between the properties of resin-finished cotton fabric and the solids applied. Foster S. H.), Text. Res. J., 1957, 27, № 2, 129—135 (англ.)

Изучение процесса отделки тканей смолами карбамидного типа (метилольное производное этиленмочевины и метилированный метилолмеламин) показало, что при равном содержании смол на волокне угол сминания нарастает пропорционально логарифму конц-ии катализатора (в пределах от 0,1 до 1% в ванне). При

ХИМ

прочих равных условиях угол сминания, а также прочность на разрыв и растяжение изменяются прямо пропорционально логарифму конц-ии смолы на волокне (до определенного предела, выше которого наблюдается повреждение ткани). О. Голосенко

72679. Защита текстильных изделий от моли, насекомых и термитов. Салькен (Protection des textiles contre les mites, insectes et termites. Salquain J.), Teintex, 1957, **22**, № 4, 279—280, 283, 285—286, 289, 291 (франц.)

Рассматриваются виды насекомых, повреждающих текстильные материалы, в особенности в тропич. климате, и меры защиты изделий от последних. Приводится список наиболее употребительных фунгицидов и бактерицидов с указанием хим. состава, торгового названия, активности и характерных свойств. О. Голосенко

72680. Исследование железного лака S в качестве продукта для обработки перлоновых рыболовных сетей. Клуст (Untersuchungen über Eisenlack S. als Präparierungsmittel für PERLON-Fischnetze. Klust Gerhard), Arch. Fischereiwiss., 1956, **7**, № 2, 210—221 (нем.; рез. англ.)

Всесторонне исследованы условия применения и эффективность «железного лака S» (I), как продукта, придающего жесткость рыболовным сетям, увеличивающего прочность узлов и повышающего стойкость сетей к истиранию и действию света. Продукт I, иначе называемый черным лаком, представляет собой бензольный р-р каменноугольной смолы, содержащий некоторые добавки. Установлены оптимальные параметры обработки по конц-ии I, длительности сушки, величине привеса. Выявлено влияние I на механич. прочность, жесткость, устойчивость к растяжению и изменение длины нитей, выработанных из филаментарного и штапельного перлона. О. Голосенко

72681. Защита джута от гниения посредством обработки волокна растворимыми медными солями. Макмиллан, Бассу, Пал (Rot-proffing of jute by treatment with soluble cooper salt. Macmillan W. G., Basu S. N., Pal P. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **A16**, № 3, 135—137 (англ.)

Показано, что, в отличие от хлопка и иных относительно чистых целлюлозных волокон, волокна джута обладают способностью поглощать и прочно удерживать ионы Cu из водн. р-ров $CuSO_4$ и $Cu(CH_3COO)_2$. При этом ионы Cu химически связываются с волокном за счет реактивных групп, содержащихся главным образом в нецеллюлозных примесях. Проведенными экспериментами доказано, что адсорбируемых кол-в меди вполне достаточно, чтобы обеспечить обработанным волокнам хорошую противогнилостную защиту. Дешевизна и простота такой обработки делают целесообразным использование ее на практике взамен обычных противогнилостных пропиток, основанных на отложении нерастворимых соединений меди на волокне, требующих применения более сложных технологич. процессов обработки или применения органич. р-рителей. К. Маркузе

72682. Стабильные поглотители УФ-света. Ганц, Самнер (Stable ultraviolet light absorbers. Gantz G. M., Sumner, W. G.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 3, 244—251 (англ.)

Многие замещ. бензофеноны являются эффективными поглотителями УФ-лучей. В отличие от иных органич. соединений, предложенных с этой же целью, рассматриваемый тип абсорбентов обладает высокой светоустойчивостью. Особенно интересен 2,4-диоксибензофенон, поглощающий лучи 300—400 *мμ* и совершенно прозрачный для лучей 400 *мμ*. Эффективность 2,2′-диокси-4,4′-диметоксибензофенона в 10 раз сильнее, но это соединение имеет желтоватую окраску. Подробно обсуждается зависимость абсорбционной способности производных бензофенона от их строения и проблема использования этих соединений в различных покрытиях, аппретирующих составах и пленках для защиты материалов от разрушающего действия света. Высказываются соображения о возможности введения бензофенонов в состав синтетич. волокон или нанесения их на поверхность волокна в качестве экранирующих средств с целью повышения светопрочности окрасок и текстильных материалов. К. Маркузе

72683. Изучение текстильно-отделочных продуктов. I. Эмульсионная полимеризация акрилонитрила с поливиниловым алкоголем. Камогава (纖維處理劑に關する研究. 第1報. PVAによるアクリロニトリルの乳化重合について: 鴨川博美), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 141, 14—19 (японск.; рез. англ.)

Скорость эмульсионной полимеризации (П) акрилонитрила при применении $(NH_4)_2S_2O_8$ в качестве инициатора (И) и поливинилового алкоголя (ПВА) в качестве стабилизатора может быть приближенно выражена ур-нием: $-d[M]/dt = K[M][И_0][ПВА]^{1/4}$. Средняя степень П возрастает с 1) повышением конц-ии мономера (М), 2) понижением т-ры, 3) понижением конц-ии И. Учитывая прямолинейную зависимость скорости П от $[И_0]$, начальное понижение средней степени П с увеличением конц-ии ПВА и иные факторы, следует предполагать участие ПВА в цепных р-циях акрилонитрила. К. Маркузе

72684. Ускорители крашения полиэфирных волокон и волокон из триацетилцеллюлозы. Хес (Färbebeschleuniger für das Färben von Polyesterfasern sowie Triazetatfasern. Hees Walter), Textil-Praxis, 1957, **12**, № 4, 382—385 (нем.)

Благоприятное влияние ускорителей (интенсификаторов) крашения на процесс поглощения красителей (К) синтетич. волокнами объясняется их способностью: *а*) облегчать диффузию К внутрь материала в связи с вызываемым ими набуханием волокон, *б*) снижать поверхностное натяжение и повышать активную конц-ию К на поверхности волокон вследствие своего высокого сродства как к К, так и волокнам. Ускорители с преобладающими свойствами *а* имеют существенное значение для процесса крашения поливинилхлоридных и полиакрилонитриловых волокон. Для крашения же полиэфирных и триацетатных волокон применяют такие ускорители, у которых более сильно выражены свойства *б*. Приводится список коммерческих продуктов этого типа. О. Голосенко

72685. Вспомогательные продукты для крашения смесок шерсти с синтетическими волокнами. Кук (Dyoing auxiliaries for wool-synthetic fiber blends. Cook Alton A.), Text. Age, 1957, **21**, № 4, 32, 34 (англ.)

Однотонное крашение текстильных материалов, состоящих из шерсти и найлонового, дакронового или полиакрилового волокна, возможно лишь при использовании спец. вспомогательных продуктов, затрудняющих выбирание красителей шерстью и этим оказывающих эгализирующее влияние. Отмечаются виды и коммерч. названия продуктов, рекомендуемых к использованию при крашении отдельных типов смешанных изделий, а также способы их применения. О. Голосенко

72686. Об определении степени нерастворимости химически измененного хлопка в медно-аммиачном растворе. Шрейбер (Note on the determination of the insolubility of chemically modified cotton in cuprammonium hydroxide solution. Schreiber Walter T.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 4, 324—326 (англ.)

Образование поперечных связей в процессе хим. модификации целлюлозы (Ц) понижает растворимость

Ц в медно-аммиачном р-ре. Для колич. выражения степени нерастворимости (в % к исходной навеске) механически измельченные образцы Ц многократно выщелачивают медно-аммиачным р-ром с промежуточными процессами центрифугирования и декантации, тщательно отмывают 28%-ным р-ром NH_4OH от остатков Cu, сушат и взвешивают. В состав медноаммиачного р-ра вводят 10 *г/л* глюкозы, которая по Данилову и др. (Ж. прикл. хим., 1937, 10, 1615—1623) предотвращает окисление целлюлозы кислородом воздуха.
О. Голосенко

72687. Определение гидроксильного числа органических веществ, экстрагируемых из текстильных материалов. Хамлин (The determination of the hydroxyl values of organic substances extracted from textile materials. Hamlin A. G.), J. Text Inst. Trans., 1957, **48**, № 3, T81—T85 (англ.)

Разработан простой и быстрый метод определения гидроксильного числа жировых и воскообразных в-в, извлекаемых из текстильных материалов с помощью органич. р-рителей. Навеска жировых в-в в размере 10 *мг* ацетилируется 0,04 *мл* р-ра уксусного ангидрида (1 об.) в пиридине (3 об.). Избыток уксусного ангидрида гидролизуется горячей водой, после чего уксусная к-та оттитровывается из микробюретки 0,1 н. KOH в присутствии смешанного индикатора из крезолового красного и тимолового синего. Жирные к-ты перед титрованием отделяются с помощью расплавленного парафина, затвердевающего при охлаждении. Точность метода невелика, но вполне удовлетворительная для целей текстильного технич. анализа. Гидроксильное число $N = (T_1 - T_2) \cdot 5{,}61/G$; ацетильное число $A = N/(1 + 0{,}00075\ N)$, где T_1 — титр контрольной глухой пробы, T_2 — титр анализируемой пробы, G — навеска.
О. Голосенко

72688. Окислительно-восстановительный потенциал и его практическое значение в текстильной промышленности. Грёйтер (Das Redoxpotential und seine praktische Bedeutung in der Textilindustrie. Greuter E.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, **12**, № 4, 239—243 (нем.)

72689. Маркирование искусственных смол, наносимых в процессе отделки тканей, флуоресцирующими красителями. Руйле (Markierung des Kunstharzes in hochveredelten Geweben durch Fluoreszenz-Farbstoffe. Ruile H.), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 4, 442—448 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для контроля качества отделки тканей аминопластами и изучения характера распределения смол внутри и на поверхности волокон целесообразно применять маркирование смол с помощью бесцветных флуоресцирующих в-в, адсорбируемых смолами, но не адсорбируемых целлюлозой. Наиболее пригоден для этого флуоресцеин калия (I). Продукт I вводят в пропиточный состав из искусств. смол в конц-ии 0,1 *г/л* или же образцы отделанных тканей подвергают последующей обработке в ванне, содержащей 1—2 *г/л* I в течение 5—6 мин. при 95—98°. В обоих случаях для удаления неконденсированной смолы и неадсорбированного I образцы многократно (3—5 раз) промывают в воде с добавкой NH_3. Срезы тканей или волокон исследуют под флуоресцентным микроскопом. Предлагаемая методика дает более четкие результаты, чем методика подцветки красителями. Кроме того, она применима на окрашенных тканях.
О. Голосенко

72690. Развитие методов испытания прочности текстильных окрасок за сто лет. Стейплс (A century of progress in the development of colorfastness test methods for textiles. Staples M. L.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, **46**, № 6, P199—P211; Canad. Text. J., 1956, **73**, № 24, 49—53, № 25, 80—86, 89 (англ.)
Обзор. Библ. 130 назв.
О. Голосенко

72691. Критическая оценка международного метода определения светопрочности. Мак-Ларен (A critical appraisal of the international daylight fastness test. McLaren K.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, **73**, № 4, 121—127 (англ.)

В результате испытаний светопрочности, наиболее чувствительной к условиям инсоляции окраски (брентамин прочно-алый R по брентолу AN), проведенных в различных странах Европы, Азии и Америки, по методике, предложенной ИСО, установлено, что показатели светопрочности этой окраски, в зависимости от местных климатич. условий, могут выражаться различными цифрами в пределах от 4 до 6—7. Наиболее важным фактором, влияющим на скорость выгорания окрасок, оказался фактор относительной влажности ткани, функционально связанный с т-рой нагрева образца. Поэтому светопрочность окраски получила наиболее низкую оценку при испытании в странах с малым кол-вом солнечных дней и наиболее высокую оценку в странах с солнечным климатом. Для образцов, менее чувствительных к влиянию влажности, эти отклонения в оценке оказались не столь значительными. Работа показала, что испытание светопрочности по методу ИСО позволяет давать надлежащую относительную оценку практич. поведения окрасок в климатич. условиях данной страны (или иных стран с одинаковым климатом) при том условии, что материал в процессе эксплуатации не будет подвергаться действию света в замоченном состоянии.
К. Маркузе

72692 С. Удаление нанесенных веществ с текстильных материалов (The removal of added matters from textiles). Англ. стандарт, B. S. № 2825; 1957 (англ.)

72693 С. Количественный химический анализ смесей протеиновых и непротеиновых волокон (The quantitative chemical analysis of mixtures of protein and non-protein fibres). Англ. стандарт B. S. № 2822 (англ.)

72694 П. Способ расшлихтовки искусственного шелка, содержащего льняное масло. Рапп (Verfahren zum Entschlichten von leinölgeschlichteter Kunstseide. Rapp Alfred) [Böhme Fettchemie G. m. b. H]. Пат ФРГ 947964, 23.08.56

Способ состоит в том, что на ткань в форме водн. эмульсии или р-ра в органич. р-рителе наносятся ненасыщ. жирные к-ты растительного или животного происхождения; оплюсованной ткани дают некоторое время лежать, после чего ее расшлихтовывают обычной промывкой. Пример способа приготовления эмульсии для удаления льняной шлихты с тканей из ацетатного шелка. 5 *кг* додецилбензолсульфоната натрия (30%-ного), 0,5 *кг* алкилсульфата натрия (алкильный остаток C_{12} до C_{16}), 0,4 *кг* метилциклогексанола и 4,1 *л* воды вмешивают в 90 *кг* олеиновой к-ты. 100 *кг* полученной смеси эмульгируют в 200 *л* воды. Полученной эмульсией плюсуют ткань из ацетатного шелка и накатывают на ролик. На другой день ткань промывают при 75° в моющем р-ре, содержащем диспергаторы, NH_3 и перборат Na.
Н. Цветков

72695 П. Способ фиксации крутки в крученых пряжах. Новак (Method of setting the twist in twisted yarns. Novak Leo J.) [The Commonwealth Engng Co. of Ohio]. Пат. США 2734006, 7.02.56

Предложен способ фиксации крутки, состоящий в обработке пряжи водн. дисперсиями или органич. р-рами декстрановых эфиров насыщ. жирных к-т (содержащих 8—18 углеродных атомов), взятыми в конц-ии от 1 до 10% по весу и последующей сушки пряжи. Пленка из декстрановых эфиров, нанесенная на пряжу из натурального или синтетич. шелка, предохраняет ее от раскрутки.
Н. Цветков

XUM

72696 П. Средство для повышения прочностных свойств прямых красителей на целлюлозных волокнах. Таубе, Бёкман (Mittel zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften von Färbungen substativer Farbstoffe auf Cellulosefasern. Taube Carl, Böckmann Klaus) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 954686, 20.12.56

Показатели прочности прямых окрасок на целлюлозных волокнах могут быть значительно улучшены путем последующей обработки окрасок при обычной или повышенной т-ре водн. р-рами комплексных металлич. соединений, получаемых посредством нагревания водн. р-ров полиэтилениминов (или их солей) с дициандиамидом с последующим добавлением к ним солей комплексообразующих металлов, в частности меди. Путем упаривания р-ра продукты могут быть выделены в твердой форме. Пример 1. Р-р 30 *г* полиэтиленимина в 80 *мл* воды, 60 *мл* конц. HCl и 42 *г* дициандиамида кипятят в течение 5 час. в сосуде с обратным холодильником. К еще теплой реакционной смеси добавляют 125 *г* кристаллич. $CuSO_4$ и выпаривают в вакууме; 2. Хлопчатобумажную ткань, окрашенную прямым красителем, обрабатывают при модуле 1 : 20 в слабо подщелоченном с помощью NH_3 0,2—0,3%-ном р-ре соединения, полученного в примере 1, при т-ре 70° в течение 30 мин. В результате обработки прочность окрасок к мокрым воздействиям существенно повышается. К. Маркузе

72697 П. Новые нитрозосоединения, их медные комплексы и использование последних для окраски волокон. Сюро, Менгассон (Nouveaux composés nitrosés, leurs complexes ferreux et leurs applications à la coloration des fibres. Sureau Robert, Mingasson Georges) [Cie Française des Matères Colorantes]. Франц. пат. 1111619, 2.03.56

Нитрозопроизводные 1,2-бензодиазолов у которых в положении 3 может стоять атом галоида, а в положении 5 или 6 стоит гидроксил [бензольное кольцо может быть галоидировано в положении 4 или 5 (если OH находится в 6), либо в положении 6 или 7 (если OH находится в 5)] дают с солями железа комплексные соединения зеленого цвета, обладающие достаточной растворимостью в воде и слабых р-рах органич. к-т. Это позволяет применить их в крашении шерсти, шелка, кожи, полиамидных и полиуретановых волокон, без необходимости пользования вспомогательными продуктами типа диспергаторов или р-рителей. Указанные комплексные соединения обладают высоким сродством к волокнам и дают окраски хорошей прочности. Пример: 13,4 *г* окси-6-индазола растворяют в 100 *мл* Na_2CO_3. Добавляют 7 *г* $NaNO_2$, растворенных в 10 *мл* воды. Р-р охлаждают до 0,2° и в течение 2 час. вводят под уровень жидкости 240 *мл* н. H_2SO_4. Смесь вымешивают 16 час. и дают ей принять нормальную т-ру помещения. По окончании нитрозирования вводят 14 *мл* 10 н. NaOH (для полноты растворения) и в течение 30 мин. р-р 14 *г* $FeSO_4$ в 100 *мл* воды. Выпавший осадок комплексного соединения фильтруют, отжимают и сушат при 90—95°. Выход 19,5 *г*. Продукт имеет растворимость в воде (при 85—90°) порядка 12—14 *г/л* и обладает способностью прочно окрашивать шерсть и найлон в чистый зеленый цвет из ванны слегка подкисленной CH_3COOH. К. Маркузе

72698 П. Способ приготовления красильных ванн и печатных паст из труднорастворимых щелочных солей сернокислых эфиров лейкокубовых красителей. Зейденфаден, Штарк, Лангбейн (Verfahren zur Herstellung von Färbebädern und Druckpasten aus schwerlöslichen Alkalisalzen von Schwefelsäureestern von Leukoküpenfarbstoffen. Seidenfaden Wilhelm, Starck Werner, Langbein Werner [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 952618, 22.11.56

Для улучшения растворимости индигозолевых красителей и снижения чувствительности их р-ров к солям в состав красильной ванны или печатной краски вводят щел. соли продуктов конденсации поливинилового алкоголя с содержащими сульфогруппы альдегидами. Указанные ацетали могут быть также заранее примешаны к порошкообразному красителю в процессе произ-ва последних. Из альдегидов наиболее пригодны: ацетальдегиддисульфокислота, моносульфокислоты пропионового и масляного альдегида, бензальдегидмоно- или дисульфокислоты. Ацетали получают путем взаимодействия поливиниловых алкоголей с альдегидсульфокислотами в водн. кислой среде или путем взаимодействия поливинилацетата с альдегидсульфокислотами в алкогольном р-ре. Пример. Красильный р-р, состоящий из 14 *г* Na-соли сернокислого эфира лейкосоединения 4,4′-диметил-6,6′-дихлортиоиндиго (49%), 7 *г* Na-соли продукта конденсации поливинилового алкоголя с сульфокислотой масляного альдегида, 3 *г* Na_2CO_3 и 20 *г* $NaNO_2$ в 1 *л* воды, приготовленный при 50—60°, не показывает при охлаждении кристаллизации красителя. В отсутствие же ацеталя большая часть красителя выпадает в осадок. К. Маркузе

72699 П. Способ получения холодных окрасок в ситцепечатании. Брейг, Глитенберг (Verfahren zur Erzeugung von Eisfarben im Zeugdruck. Breig Kurt, Glietenberg Eugen) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953429, 20.11.56

Для получения на волокне холодных окрасок по способу ситцепечатания используют смеси нафтолов с такими диазоаминосоединениями (ДАС), которые очень легко расщепляются в нейтр. паровой среде и вступают в р-цию азосочетания без необходимости введения отщепляющих к-ту или связывающих щелочи хим. в-в в состав печатной пасты. Этими свойствами обладают ДАС, получаемые взаимодействием алкильных или алкоксипроизводных *м*- или *п*-нитроанилинов (содержащих 1 или 2 алкильных или алкоксигруппы или же 1 алкильную и 1 алкоксигруппу) с 2-алкиламино-5(4)-сульфобензойными к-тами (алкильная группа которых содержит не менее 2 атомов С). Пример. В содовый р-р 1,1 моля динатриевой соли 2-этиламино-5-сульфобензойной к-ты вливают 1 моль диазотированного 1-амино-2-метокси-5-нитробензола и образующееся при этом ДАС высаливают р-ром NaCl. 60 *г* смеси, состоящей из эквивалентных частей приготовленной Na-соли ДАС и 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-метоксибензола, растворяют с помощью 50 *мл* моноэтилгликолевого эфира и 8—15 *г* NaOH (38° Bé) в 300 *мл* горячей воды. Этот р-р вмешивают в 500 *г* загустки и доводят водой до 1 *кг*. Полученную печатную краску при надобности используют в комбинации с кубовыми красителями (при наличии промежуточного крахмального вала). При проявлении в нейтр. паровой атмосфере она дает яркие и глубокие алые оттенки как на хлопчатобумажном, так и штапельном волокне. К. Маркузе

72700 П. Способ получения нерастворимых азокрасителей на волокне (Verfahren zur Erzeugung von unlöslichen Azofarbstoffen auf der Faser) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 953787, 6.12.56

На текстильные волокна наносят смесь из азокомпоненты и диазосульфоната первичного ароматич. амина и проявляют краситель посредством воздействия на смесь световых лучей. Отличие нового способа состоит в применении повышенной т-ры и влажности в процессе проявления, что резко ускоряет процесс и облегчает практич. использование способа. В качестве

источника света рекомендуется применять ртутные кварцевые лампы. Для выполнения метода в качестве пассивной составляющей могут быть использованы β-нафтол, ариламиды 2-окси-3-нафтойной к-ты и др. азокомпоненты. Из диазосульфоновых к-т наиболее предпочтительны такие продукты, в бензольном кольце которых, наряду с другими заместителями, содержится по крайней мере одна алкильная или алкоксигруппа. Пример. Хлопчатобумажную ткань набивают печатной краской, содержащей (в *г* на 1 *кг* готовой пасты): 80 смеси из 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-бензола (35,8%) и диазосульфоната из 1-амино-2,5-диэтокси-4 бензоиламинобензола (64,2%), 33 дигликоля, 35 NaOH (38° Bé), 170 воды, 665 нейтр. трагантной загустки (60 : 1000) и 17 глицерина. Сушат, пропускают через р-р 50 *г/л* NaCl и далее через осветительную установку из ртутных ламп, где ткань 40 сек. подвергают воздействию света при 130°. После промывки и мыловки «на кипу» проявляется нормальный темно-синий цвет набитого красителя. Аналогичным способом производят гладкое крашение ткани по методу плюсования. В описании патента указываются комбинации нафтолов и оснований, обеспечивающих возможность получения любого заданного цвета окраски по этому способу. К. Маркузе

72701 П. Способ получения ледяных красок (нерастворимых азокрасителей) в ситцепечатании. Брейг, Глитенберг, Моршель (Verfahren zur Erzeugung von Eisfarben im Zeugdruck. Brieg Kurt, Glietenberg Eugen, Morschel Heinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 950280, 4.10.56

Патентуется способ получения стойких диазоаминосоединений (ДАС), легко расщепляющихся в нейтр. паровой среде и способных в смеси с обычными азокомпонентами образовывать печатные краски, проявляющиеся на ткани в нормальных условиях зрельника, без введения кислых паров в его атмосферу или отщепляющих к-ту в-в в состав самой печатной пасты. Такие ДАС получают путем диазотирования оснований бензольного ряда типа $C_6H_5CONHC_6H_2X_2NH_2$ [содержащих в пара-положении к диазотируемой аминогруппе бензоиламиногруппу, а в орто- и мета-положениях заместители X, которые могут быть галоидами, алкильными остатками или алкоксигруппой (последняя может находиться только в мета-, но не в орто-положении к аминогруппе)] и комбинирования их с 2-алкиламино-5(4)-сульфобензойной к-той. Пример. 95 *г* 1-амино-3-хлор-4-бензоиламино-6-метилбензола затирают с 870 *мл* воды и 150 *мл* конц. HCl и диазотируют с помощью 83,4 *мл* 30%-ного р-ра $NaNO_2$. Р-р фильтруют и быстро вливают при помешивании в охлажденный до 0—5° р-р 91 *г* 2-метиламино-5-сульфобензойной к-ты, 60 *г* CH_3COONa и 100 *мл* конц. NaOH в 500 *мл* воды. Затем медленно добавляют 210 *мл* NaOH (разбавленного водой в отношении 1 : 1), осаждают ДАС 24%-ным р-ром NaCl и отсасывают выпавший осадок. 60 *г* смеси из эквивалентных кол-в полученной Na-соли ДАС и 1-(2,3-оксинафтоиламино)-2-метил-4-метоксибензола растворяют с помощью 50 *мл* алкоголя и 12—15 *г* NaOH (38° Bé) в 300 *мл* воды, добавляют 500 *г* загустки и доводят водой до 1000 *г*. Этой печатной краской набивают ткань, сушат и запаривают 5—10 мин. для проявления оттенка. После промывки в воде и кипящем мыльном р-ре получают чистую и очень светопрочную бордовую окраску, устойчивую к восстановителям. Печатная паста имеет хорошую стойкость. К. Маркузе

72702 П. Способ получения красителей на волокне. Рёш, Клапперт, Вольф, Эйбль (Verfahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser. Rösch Georg, Klappert Helmut, Wolf Walther, Eibl Johannes) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953064, 29.11.56

Для получения на волокне нерастворимых красителей из их компонентов (по методу печати или плюсования) на текстильные материалы наносят водн. р-ры: а) перидикарбоновой или перитетракарбоновой к-ты и б) *о*-диамина, перидиамина или моноамина; после чего указанные продукты конденсируют на волокне прогреванием материала в присутствии катализатора. Из карбоновых к-т пригодны нафталин-1,8-дикарбоновая к-та, 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновая к-та, 3,4,9,10-перилентетракарбоновая к-та, 1,2-бензантрахинон-3,4′-дикарбоновая к-та, 1,2,2′,1′-динафтазин-4,5,4′,5′-тетракарбоновая к-та, а также их продукты замещения. Из аминов пригодны *о*-фенилендиамин, 1,8-нафтилендиамин, этаноламин, анилин и их продукты замещения. Обе компоненты, переведенные в форму аммониевых солей, растворяют в воде в присутствии р-рителей (тиодигликоля, монометилгликоля, глицерина и др.), после чего в качестве катализатора добавляют NH_4-соль трудно летучей к-ты (молочной, гликолевой, серноуксусной или фосфорной). Полученный р-р после его загущения наносят на ткань плюсованием или по способу печати, после чего ткань подвергают запариванию в нейтр. или кислой паровой среде. Пример. 30 *г* 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой к-ты растворяют в присутствии 30 *г* NH_3 (25%), в 200 *мл* воды, затем вмешивают 40 *г* тиодигликоля, 40 *г* дигликольмонометилового эфира, 43 *г* *о*-фенилендиамина, 214 *г* р-ра молочнокислого NH_4 (40%), 350 *г* трагантной загустки (65 : 1000) и 52 *мл* воды; полученной пастой набивают хлопок, штапель, вискозный или ацетатный шелк. Для проявления красителя материал после сушки запаривают в нейтр. или кислой паровой среде или нагревают до 120—130°. После обработки ткани на мыле получают яркий красный узор, обладающий высокой прочностью. К. Маркузе

72703 П. Способ набивки и крашения изделий из полиакрилонитрила и приготовления соответствующих печатных красок и плюсовочных ванн. Флюгель, Эгли, Дюрст (Verfahren zum Bedrucken und Färben von Gebilden aus Polyacrylnitrilen und Druckpasten bzw. Klotzflotten hierfür. Flügel Walter, Egli Hermann, Dürst Arnold), [Sandoz A.-G.]. Пат. ФРГ 953065, 29.11.56

Метод крашения изделий из полиакрилонитриловых волокон прямыми и кислотными красителями в присутствии Cu^{2+} и металлич. меди, предложенный фирмой Сандоц, не мог быть до сих пор использован в набивке и плюсовании тканей. Теперь найдена возможность использования его и для этих целей. Суть изобретения заключается в замене медной сетки, проволки, листов и т. п. тонкодисперсной порошкообразной медью, вводимой в состав печатных красок или плюса. При этом в системе устанавливается равновесие $Cu + Cu^{2+} = 2Cu^{+}$, обеспечивающее непрерывное образование ионов закиси меди, необходимых для взаимодействия с волокном. Остаток медного порошка удаляется с ткани в процессе промывки и мыловки. В составе красок должна присутствовать нелетучая органич. к-та для создания кислой среды. Пример. Штапельную ткань из полиакрилонитрилового волокна набивают составом, содержащим в 1 *кг* пасты: ксиленового светопрочного желтого R 15 *г*, тиодиэтиленгликоля 50 *г*, воды 305 *г*, камедной загустки 500 *г*, винной к-ты (1 : 1) 60 *г*, кристаллич. $CuSO_4$ (1 : 4) 50 *г*, порошка меди 20 *г*. Ткань сушат, запаривают 30 мин. при 105—107°, промывают и мылуют при 50—60° в р-ре сульфоната жирного алкоголя. Метод пригоден для набивки и плюсования тканей прямыми и кислотными красителями антрахинонового и азоряда. При набивке филаментарных акрилонитри-

ХИМ

ловых волокон т-ру запаривания повышают до 125°. О. Голосенко

72704 П. Способ окисления восстановленных кубовых красителей. Нипрашк (Verfahren zur Oxydation von reduzierten Küpenfarbstoffen. Nieprasch k Kurt). Пат. ГДР 12107, 21.09.56

Взамен мокрого процесса окисления лейкосоединений кубовых красителей (нанесенных на ткани посредством печати или плюсования) предлагается применить метод сухого окисления красителей в горячей воздушно-паровой среде. Для этого набитая или оплюсованная кубовыми красителями ткань, по выходе из восстановительного зрельника сейчас же пропускается через другой зрельник подобного же типа, в который через соответствующие сопла подается водяной пар, предварительно смешанный с подогретым воздухом. Под каталитич. влиянием пара кислород воздуха быстро окисляет краситель, а ткань, выходящая сухой из аппарата, может быть сложена самокладом в тележку и передана на промывку. В таком окислительном зрельнике должно создаваться незначительное избыточное давление среды. Процесс окисления заканчивается в 1 мин. Преимущества метода заключаются в устранении расхода окислителей (хромпика, перекиси водорода или пербората натрия), применяемых при обычном процессе, и в увеличении производительности промывного оборудования (вследствие использования окислительных коробок для целей промывки). Кроме того, устраняются дефекты, вызываемые неравномерным окислением красителей в процессе хранения набитой и пропущенной через зрельник ткани перед ее промывкой. О. Голосенко

72705 П. Способ облагораживания текстильных изделий. Рюменс, Бейдек (Verfahren zum Veredeln von Textilien. Rümens Wilhelm, Beideck Kurt) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 954502, 20.12.56

При использовании водн. р-ров метилольных производных мочевины, меламина и других продуктов, дающих смолообразные соединения с альдегидами, для несминаемой отделки тканей, связанная с проведением этого процесса потеря прочности природных целлюлозных волокон (хлопка, льна) может быть понижена с 20—40% до 10%, а качество отделки улучшено, если вместо обычных катализаторов (NH_4-солей, к-т, $ZnCl_2$, H_2O_2) применять смесь H_2O_2 со слабыми к-тами (уксусной, гликолевой, пропионовой, молочной, борной и др.). Благоприятных результатов достигают при введении в пропиточный р-р, кроме метилольных соединений, также высокомолекулярных соединений типа полигликолей или их производных (полимеры окиси этилена с мол. в. 2000—6000, продукты оксэтилирования жирных к-т, алкоголей, аминов и др.) и, кроме того, простых или сложных эфиров или амидов полиалкилоламинов со свободными OH-группами (напр., моно- или диэфиров триэтаноламина с октадециловым алкоголем или стеариновой к-той). Пример. 120 *г* диметилового эфира диметилолмочевины растворяют в 750 *мл* воды. К р-ру добавляют 20 *г* продукта полимеризации окиси этилена (мол. в. 4600) и 15 *г* смеси из 75% диэтаноламида стеариновой к-ты и 25% диэтаноламинового эфира стеариновой к-ты, растворенных в 300 *мл* воды. Под конец в ванну вводят 6 *г* CH_3COOH (30%), 1 *г* гликолевой к-ты и 4 *г* H_2O_2 (40%). Хлопчатобумажную ткань плюсуют этим р-ром, отжимают, сушат при 70° и прогревают 5 мин. при 120°. О. Голосенко

72706 П. Способ получения водоотталкивающих пропиток и покрытий на текстильных изделиях преимущественно из гидрофобных синтетических волокон. Тёгель (Verfahren zur Herstellung wasserabstoßender Imprägnierungen und Beschichtungen von Textilgebilden, die vorzugsweise aus hydrophoben Synthesefasern bestehen. Tögel Erhard). Пат. ГДР 11959, 9.08.56

Метод заключается в пропитке или поверхностном покрытии изделий кремнийорганич. соединениями, смешанными с высокополимерными в-вами поливинилового ряда (поливинилхлорид, полиакриловые эфиры, полиизобутилен и др.), обладающими способностью к набуханию. После пропитки изделия обезвоживают, сушат и подвергают термич. обработке. Во время дождя нанесенные полимеры набухают и этим закупоривают поры материала, тогда как кремнийорганич. соединения препятствуют его смачиванию. В результате капли дождя не пробивают изделия. Пример. Ткань из перлона пропитывают в ванне, содержащей 100 *г/л* поливинилацетатной эмульсии (50%) и 30 *г/л* метилполисилоксана, отжимают, сушат при 80°, конденсируют 5 мин. при 140°, оставляют вызревать в течение 24 час., после чего промывают и сушат. При повышении конц-ии поливинилацетата может быть получена ткань, непроницаемая не только для воды, но и для воздуха. О. Голосенко

72707 П. Антистатические составы. Бойд, Гаек (Antistatic compositions. Boyd George H., Hayek Mason) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2723246, 8.11.55

Для придания антистатич. свойств материалам, способным к накоплению электрич. зарядов, применяют композицию, состоящую из 1 ч. полимера, получаемого из ненасыщ. мономерных соединений этиленового ряда (из которых не менее 5% содержат винилиденовый радикал, присоединенный непосредственно с C-атому с двойной связью, примыкающему к азоту четвертичной аммониевой группы, содержащейся в полимере) и 0,2—0,8 молярных частей диспергатора из класса монокарбоновых к-т или органич. производных серной, сульфоновой или фосфорной к-ты, содержащего не менее 12 атомов C в молекуле. О. Голосенко

72708 П. Способ приготовления пропиточных растворов из продуктов конденсации карбамидов с альдегидами, смешанных с соединениями сернистой кислоты. Кноблаух (Verfahren zur Herstellung von Imprägnierlösungen aus Mischungen von Carbamid-Aldehyd-Kondensationsprodukten und Verbindungen der schwefligen Säure. Knoblauch Hans G.) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 952495, 15.11.56

Найдено, что формамидинсульфиновая к-та сильно облегчает процесс модификации смол карбамидного типа сульфитными соединениями и позволяет приготовлять пропиточные р-ры за несколько минут. Преимущество таких р-ров заключается в возможности повышения величины их pH до 6,5, т. е. почти до нейтр. р-ции, что устраняет опасность коррозии аппаратуры. В качестве исходных материалов могут быть применены любые метилольные карбаминовые соединения, а в качестве сернистой компоненты дитионит, ронгалит, сульфит, бисульфит или пиросульфит. Ускорение р-ции достигается за счет добавки формамидинсульфиновой к-ты. Пример. Р-р из 10 *г* гексаметилолмеламина, 1,8 *г* дитионита Na и 0,2 *г* формамидинсульфиновой к-ты в 100 *г* воды с помощью распылительной сушилки превращают в тонкий порошок. Последний в конц-ии 120 *г* на 1 *л* нагретой до 50° воды образует готовый к применению коллоидн. пропиточный р-р, обладающий сродством к текстильным волокнам. К. Маркузе

72709 П. Способ изготовления стойких водных дисперсий соединений N,N-алкиленмочевины. Грейне, Дерезер (Verfahren zur Herstellung stabiler wäßriger Dispersionen von N,N-Alkylenharnstoffverbindun-

XUM

gen. Greune Heinrich, Dereser Richard) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 946132, 26.07.56

Способ изготовления стойких водн. дисперсий соединений N,N-алкиленмочевины общей ф-лы $RNHC(O)-NCH_2CHR'$ (где R — алифатич. или изоциклич. углеводородный остаток не менее чем с 10 углеродными атомами и R' — H, алифатич. или ароматич. углеводородный остаток), отличающийся тем, что в водн. дисперсии алкиленмочевины вводят неорганич. щел. соли или водорастворимые трудно летучие органич. основания. Водн. дисперсии производных мочевины применяют в отделке тканей для придания им мягкости, водоотталкивающих свойств и снижения загрязняемости. Пример. К 75,8 *л* очищ. воды прибавляют 0,31 *кг* этилендиаминтетрауксуснокислого натрия, 1,2 *кг* тринатрийфосфата, 4,0 *кг* натриевой соли метилтаурида олеиновой к-ты (40%-ной), 36,05 *кг* воды, 5,71 *кг* этиленимина (100%-ного) и 1 *л* воды для споласкивания. К полученной смеси при 15—20° прибавляют тонкой струей при размешивании 38,8 *кг* октадецилизоцианата, 4,3 *кг* натриевой соли метилтаурида олеиновой к-ты (40%-ной) и 8,7 *л* воды, 0,39 *кг* продукта конденсации олеилового алкоголя с 20 молекулами окиси этилена, 0,8 *л* воды и 1,24 *кг* тринатрийфосфата. Полученная дисперсия дополнительно обрабатывается в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами и процеживается через сито.

Н. Цветков

72710 П. Способ изготовления очищающего средства. Бродерсен (Verfahren zur Herstellung eines Detachiermittels. Brodersen Karl). Пат. ГДР 11853, 18.07.56

Для получения из фракции фенольных масел, кипящей между 209 и 218°, эффективного средства для очистки текстильных изделий, эту фракцую подвергают оксиэтилированию и полученный гликолевый моноэфир (I) переводят в водн. р-р совместно с бензиловым алкоголем (II) и сульфонатом высокомолекулярных парафиновых углеводородов. Пример. 80 ч. 70%-ной пасты, состоящей из смеси сульфированных парафиновых углеводородов (получаемых омылением сульфохлорированных углеводородов с т. кип. 180—320°), 60 ч. **I** и 20 ч. **II** растворяют при 50—60° в 76 ч. воды. Получают 236 ч. высокоэффективного очищающего в-ва.

О. Голосенко

См. также: Физ.-хим. св-ва синтетич. волокон 72848, 73036. Химич. св-ва животн. волокон 71799; 24175Бх

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

72711 П. Нейтрализация кислых веществ, растворенных в жидких продуктах нитрования органических соединений. Энокссон (Sätt att neutralisera i nitrerade organiska föreningar lösta syror. Enoksson B. P.) [Nitroglycerin AB.]. Швед. пат. 154069, 10.04.56

Кислый нитроглицерин, нитрогликоль, нитросорбит и другие азотнокислые эфиры нейтрализуют водн. р-ром NH_4NO_3, содержащим NH_3, который связывает к-ты в виде аммонийных солей. Выход продукта нитрации при этом способе нейтр-ции несколько увеличивается по сравнению с обычными методами промывки, так как при этом не происходит гидролиза.

М. Фишбейн

72712 П. Приспособление для палення шнуров (Dispositif de déclenchement à fil détachable) [Soc. An. Rooy]. Франц. пат. 1109791, 1.02.56

Приведено устройство для взрывания, позволяющее производить палење шнуров при помощи нескольких проводов, действующих независимо один от другого, и предохраняющее от преждевременных взрывов.

М. Фишбейн

72713 П. Приспособление для инициирования взрывов (Dispositif de mise à feu pour explosions) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1110912, 20.02.56

Описано приспособление, позволяющее при помощи детонирующего шнура производить взрывы через определенные промежутки времени (от 6 до 132 мсек.).

М. Фишбейн

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медвыховская*

72714. Радиоактивные изотопы и фармация. Геммелл (Radioisotopes and pharmacy. Gemmell D. H. O.), Pharmac. J., 1957, 178, № 4886, 462—464 (англ.)

72715. Новая упаковка для глазных капель. Зайичек, Ректоржик (Kapací soupravy na kolyria. Zajíček R., Rektořík Z.), Farmácia (Českosl.), 1957, 26, № 1, 13—16 (чешск.)

72716. Изучение серы. I. Открытие элементарной серы при помощи пиперидина. Шнейдер (Schwefelstudien. I. Der Nachweis von elementarem Schwefel mit Piperidin. Schneider Wolfgang), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 6, 299—303 (нем.)

Показано, что красное окрашивание, образующееся при обработке элементарной серы (I) пиперидином (II), может служить для открытия небольших (порядка 4 γ) кол-в **I**. Р-р **I** в CS_2 упаривают на часовом стекле до небольшого остатка, которым смачивают узкую полоску фильтровальной бумаги; нижний конец бумажной полоски погружают в чистый CS_2, который, поднимаясь по полоске, концентрирует **I** на ее верхнем конце; полоску высушивают и смачивают несколькими каплями **II**. При определении **I** в порошках последние обрабатывают **II** или CS_2; в последнем случае поступают описанным выше образом. При анализе гомеопатич. разведения **I** 10 *мл* последнего упаривают на часовом стекле, остаток обрабатывают 3 *мл* CS_2, отделяют нерастворившуюся часть, р-р упаривают на часовом стекле до нескольких капель и поступают указанным образом.

А. Травин

72717. Четвертичные аммониевые соединения. Бонно (Les ammoniums quaternaires. Bonnaud Maurice), Rev. techn. ind. aliment., 1956, № 33, 59—63, 65 (франц.)

Обзор по вопросу о хим. природе четвертичных аммониевых солей (I), их физ.-хим. свойствах, механизме действия, бактериостатич. и бактерицидной активности в отношении ряда микроорганизмов (*Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis, Escherichia coli, Salmonella paratyphi* B.), влиянии среды на антисептич. активность **I**, обсуждаются результаты токсич. исследования **I**, идентификации и определения **I**. Применение **I** для сохранения пищевых продуктов недопустимо, но они являются ценными антисептиками для дезинфекции аппаратуры и инструментов, соприкасающихся с пищевыми продуктами.

Л. Михельсон

72718. Антикоагулирующие лекарственные вещества. Раду (Substanţe medicamentoase cu acţiune anti-

XUM

coagulantă. Radu N.), Farmacia (Romîn), 1957, **5**, № 2, 156—163 (рум.)

72719. Усовершенствование метода производства билитраста. Кириенко С. С., Бутлеровский М. А., Мед. пром-сть СССР, 1956, № 3, 28

Разработан новый способ йодирования β-(4-окси-фенил)-α-фенилпропионовой к-ты (I), заключающийся в том, что I размешивают в воде и к суспензии прибавляют рассчитанное кол-во KJ, затем постепенно при 6—8° приливают H_2O_2. После выдержки фильтруют, из фильтрата при выливании в разб. H_2SO_4 выделяют технич. билитраст. По этому способу выход йодированного продукта повышается до 85—90% и отпадает необходимость регенерации J_2 из маточников. О. Магидсон

72720. Сульфамиды. Рочи (Sulfamidet: Landët sulfanilamide ose sulfonamide. Roçi P.), Shëndëtesija popull., 1956, № 4, 31—48 (алб.)

Обзор сульфаниламидных препаратов и применения их при различных инфекциях. О. Магидсон

72721. Противомалярийные средства. Ос (Les médicaments antipaludigues. Os D. Van), Prod. pharmac., 1956, **11**, № 8, 552—557 (франц.)

Обзор средств для лечения малярии от хинина до новейших синтетич. препаратов (полюдрин, пириметамин). О. Магидсон

72722. Порошкообразный витамин А в капсулах. Чарлсон, Вихерс (Encapsulated vitamin A powders. Charlson A. J., Wiechers S. G.), Food Manufacture, 1956, **31**, № 12, 516—518 (англ.)

Для сохранения легко окисляющегося на воздухе (и особенно легко в УФ-свете и в присутствии минер. солей) витамина А (I) в содержащих его пищевых продуктах, готовят масляную желатиновую эмульсию I, сушат ее в течение 20 час. в вакууме (40—50 *мм* рт. ст.) при 55°, получают закапсулированный препарат I, который отличается стойкостью при хранении на воздухе и почти не теряет своей активности при хранении в вакууме при 45° и 10 *мм* рт. ст. (95% активности через 3 месяца). Масляная-желатиновая эмульсия готовится следующим образом: 200 *г* желатины в 1 *л* воды эмульгируют при 60° с концентратом рыбьего жира (30 *г*), содержащим 0,03 *г* нордигидрогваяретовой к-ты в качестве антиокислителя, смесь сушат в барабанной сушилке при давлении пара в 2 *ат*. Желатиновитаминовую эмульсию сушат на небольших фарфоровых подносах, наполненных на 1,27 *см*. Ни вышеупомянутый антиокислитель, ни гидрохинон не являются эффективными агентами, могущими предохранить I. Изучена зависимость качества продукта от сушки методом распыления, в барабанной сушилке и от размеров частичек порошка. Л. Михельсон

72723. Токоферолы. Блезо, Мелье (Les tocophérols. Blaizot P., Mellier M. T. m-lle), Oléagineux, 1956, **11**, № 8—9, 539—543 (франц.)

История открытия витамина Е, данные о содержании его в различных пищевых продуктах, маслах и жирах, в различных органах тела человека, описание структуры и хим. состава токоферолов и способов их получения из растительных продуктов. Ю. Вендельштейн

72724. Об определении летучего масла в лекарственных растениях. Петричич (O kontroli droga s eterskim uljem. Petričić Jovan), Farmac. glasnik, 1956, **12**, № 12, 504—510 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Предложен модифицированный аппарат Кукинга и Миддлтона для определения летучих масел в *Matricaria chamonilla*, *Achilea millefolium* и *Petroselinum sativum*, причем масло собирается в градуированной части аппарата в слое бензина; после окончания отгонки слой спускают в склянку, холодильник и градуированную часть обмывают эфиром, органич. р-рители сушат Na_2SO_4, отгоняют, остающееся масло взвешивают, что приводит к более точному определению масел, чем непосредственный отсчет, ввиду низкого содержания масел в указанных растениях. Исследование содержания летучих масел в различных растениях после их хранения как таковых и в измельченном состоянии показало понижение содержания масел, особенно во 2-м случае. Ю. Вендельштейн

72725. Условия образования эфирного масла и азулена при перегонке ромашки с водяным паром. Кайзер, Хазе Майер (Bedingungen für die Bildung des aetherischen Öls und des Azulens bei der Wasserdampfdestillation von Kamillen. Kaiser H., Hasenmaier G.), Scientia pharmas., 1956, **24**, № 3, 155—171 (нем.)

Выработаны условия аналитич. оценки ромашки, как лекарственного сырья. Показано, что для полного выделения эфирного масла и содержащегося в нем азулена (I) необходимо придерживаться определенных условий обработки сырья водяным паром. При перегонке с водой образование I из проазулена прекращается через 10 час. (обработка сухим паром сокращает время отгонки до 2 час.). Отгонку необходимо производить со скоростью не < 2 *мл/мин*. и при pH 5,2—6 (в присутствии буфера лимонная к-та — фосфат Na или бура — фосфат K). Добавление кислых в-в, обладающих восстановительными свойствами (аскорбиновая к-та), содействует выделению эфирного масла и образованию I. Так же благоприятно действует повышение т-ры отгонки, достигаемое добавлением глицерина; добавление солей не дает положительного результата. Описан способ колич. определения эфирного масла и содержания в нем I. А. Травин

72726. Влияние pH на образование азулена при перегонке с водяным паром *Matricaria Chamomilla*. **Шенк, Фрёмминг, Шмитт** (Einfluss des pH auf die Azulenbildung bei der Wasserdampfdestillation von *Matricaria Chamomilla*. Schenck G., Frömming K.-H., Schmitt A.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 6, 312—316 (нем.)

Максимальное образование азулена (I) при перегонке с водяным паром и при непрерывной перегонке *Matricaria Chamomilla* в аппаратуре, изготовляемой в Карлсруэ, происходит при pH между 5,2 и 6,6. При непрерывной перегонке выходы I почти на 80% выше. Прибавление аскорбиновой к-ты при перегонке с водяным паром повышает выход I на 90%, а при непрерывной перегонке — на 37% по сравнению с перегонкой без аскорбиновой к-ты. Л. Михельсон

72727. Этилоксиэтилцеллюлоза (этулоза) как терапевтическое средство при функциональных заболеваниях кишок. Томениус (Etyl-hydroxietylcellulosa (Etulos) som terapeuticum vid funktionella tarmrubbningar. Tomenius John), Svensk farmac. tidskr., 1955, 59, № 28, 665—672 (швед.)

72728. О приготовлении сиропа винных ягод. Эструп (Om fremstilling af figensaft. Østrup P.), Arch. pharmaci og chemi, 1954, **61**, № 24, 963—971 (датск.)

Рассмотрены некоторые вопросы, связанные с приготовлением сиропа винных ягод (Syrupus fici sennatus) по 9-й Датской фармакопее. Описана разработанная техника очистки его с применением пектолазы (I). Результаты биологич. испытаний сиропа, приготовленного по Датской фармакопее, сравнительно с сиропом, приготовленным с помощью I, показали, что применение I не влияет заметно на эффективность этого лекарства. В. Уфимцев

72729. Состав и оценка можжевелового сока. Бенк, Коллер (Zur Zusammensetzung und Beurteilung von Wacholdersaft. Bend E., Koller F.), Dtsch.

Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51,** № 11, 273—276 (нем.)

Приведен хим. состав ряда образцов можжевелового сока, приготовленных: а) по прописи Немецкой Фармакопеи (без добавки сахара), б) по Швейцарской Фармакопеи — 12,5% сахара, в) по Австралийской — 33% сахара. Проанализированы также продажные образцы сока, изготовленные с добавлением сахара и патоки и потребляемые как диетич. продукт. Предложено установить нормы максимально допустимого кол-ва добавляемой патоки и сахара. Н. Токмачева

72730. Об оценке желтого и белого вазелина. Грунтова, Месарошова, Затурецкий (Príspevok k hodnoteniu žltého a bieleho vazelínu. Gruntová Zora, Mesárošová Ľudmila, Zathurecký Ladislav), Farmácia (Českosl), 1957, **26,** № 1, 2—6 (словацк.)

72731. О мазевых основах в качестве массы для суппозиториев. Мюлеман, Нейеншвандер (Über die Eignung moderner Grundlagen als Suppositorienmassen. Mühlemann H., Neuenschwander R. H.), Pharm. acta helv., 1956, **31,** № 6, 305—329 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Исследованы свойства (т-ра плавления, т-ра застывания, консистенция, вязкость в расплавленном виде, способность поглощать воду) ряда мазевых основ для суппозиториев. Те массы, которые по указанным свойствам равноценны или превосходят масло какао, испытывали на диффузионную способность в условиях, имитирующих ресорбцию в полости кишечника. Установлено, что при сухом растирании препаратов отдача их происходит гораздо быстрее, чем из эмульсий. В последнем случае отдача из истинной эмульсии вода — масло осуществляется медленнее, чем из псевдоэмульсий. Лишь весьма немногие массы для суппозиториев могут сравниться с маслом какао или превосходят его (имхаузен Н и эстарин В). Путем подбора основы и способа введения лекарственного в-ва в массу можно оказывать влияние на время поглощения. Л. Михельсон

72732. Новые мазевые основы. Цеч-Линденвальд (Neue Salbengrundlagen. Czetsch-Lindenwald H.), Österr. Apoth.-Ztg, 1956, **10,** № 28, 460, 462—463 (нем.)

О достоинствах и недостатках силиконов и полиэтиленоксидов в качестве мазевых основ. Л. Михельсон

72733. Неводный метод определения барбитуровых кислот и некоторых торговых продуктов. Чаттен (A new non-aqueous method of assay for the barbituric acids and some commercial products. Chatten L. G.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8,** № 7, 504—509 (англ.)

Барбитуровые к-ты определяют путем титрования их р-ра в хлороформе метанольным р-ром KOH с индикатором тимоловым синим. Контролем служило потенциометрич. титрование в диметилформамиде. Метод с успехом был применен к таблеткам люминала и комбинации люминала с аминофиллином. С. Магидсон

72734. Простой способ испытания стойкости солюглауцита. Балик, Рыхлик (Jednoduchá zkouška stálosti soluglaucitu. Balík Josef, Rychlík Ivan), Českosl. farmac., 1956, **5,** № 4, 230—231 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

При самопроизвольном разложении солюглауцита (диэтил-*п*-нитрофенилфосфата) образуется *п*-нитрофенол (I). Кол-во I можно легко определить измерением интенсивности желтого окрашивания в щел. среде буферного р-ра бората натрия (pH 8) спектрофотометром при 420 *мμ*. Калибровочная кривая устанавливается с помощью 10—50 γ I в 2 *мл*. Средняя ошибка определения равна 2,4%. Л. Михельсон

72735. Количественное определение морфина методом ионообменной адсорбции. Вейдерпасс, Кивимяэ, Лаарманн, Лийнев, Ряни (Morfiini kvantitatiivne määramine ioonvahetusadsorbentide abil. Veiderpass N., Kivimäe H., Laarmann L., Liinev V., Räni E.), Tartu riikliku ülikooli toimetised. Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1956, вып. 40, 212—222 (эст.; рез. русск.)

Через стеклянную трубку, наполненную эспатитом № 1, пропускают определенную часть р-ра солянокислого морфина (I) в дистилл. воде, приготовленного растворением 0,1—0,4 *г* I в мерной колбе на 100 *мл*. Освобождающуюся в ионообменном процессе к-ту титруют 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии метилоранжа или 0,01 н. р-ром NaOH в присутствии сернокислого хинина; в последнем случае титрование производят в УФ-свете и применяют поправку 0,835, найденную эмпирич. путем. Титрование 0,01 н. р-ром NaOH дает более точный результат. Метод позволяет определять I в лекарственных смесях и препаратах (порошки, инъекционные р-ры). А. Травин

72736. О чувствительности холестерина и изохолестерина к окислению. Янекке, Зенфт (Zum Nachweis der Oxydationsempfindlichkeit von Cholesterin und Isocholesterin. Janecke H., Senft G.), Naturwissenschaften, 1956, **43,** № 21, 502—503 (нем.)

При исследовании смеси холестерина (I) и изохолестерина (II) методом хроматографии на бумаге (неподвижная фаза — парафиновое масло, подвижная фаза — лед. CH_3COOH, проявитель — 10%-ный р-р фосфорновольфрамовой к-ты) оба соединения могут быть идентифицированы по характерным пятнам соответственно красноватого и коричневого цвета с R_f 0,66 и 0,64. При длительном стоянии смеси (или при обработке ее воздухом) на хроматограмме появляется третье пятно зеленого цвета, образующееся в результате наложения синего пятна окисленного I на желтое пятно окисленного II. Последний, по-видимому, более чувствителен к окислению, чем I. Метод может быть использован для оценки содержащих I пищевых продуктов. А. Травин

72737. Изучение сжатия порошков. Трейн (An investigation into the compaction of powders. Train David), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8,** № 10, 745—760. Discuss. 760—761 (англ.)

В опытах с порошком $MgCO_3$, подвергаемым одностороннему давлению (2000 *кг/см²*) в цилиндрич. сосуде, изучены связанные со сжатием порошков физ. явления (передача сил через прессуемую массу и их действие внутри сжатой массы). Приведены ур-ния, выражающие найденные закономерности. А. Травин

72738 Д. К вопросу развития производства галеновых препаратов, дозированных и готовых лекарственных средств в СССР. Семенова Т. Д., Автореф. дисс. канд. фармацевт. н., Моск. фармацевт. ин-т. М., 1957

72739 П. Способ получения содержащих железо органических соединений. Опферман (Process for the production of ironcontaining organic compounds. Opfermann A. C. J.). Англ. пат. 728683, 27.04.55

Fe^{+3}-соль α,γ-диоксимасляной к-ты [*бис*-α,γ-диоксибутиро) железную к-ту] (I) получают р-цией р-ра соли щел.-зем. металла α,γ-диоксимасляной к-ты (соль образуется при нагревании оксибутиролактона с р-ром гидроокиси щел.-зем. металла) с Fe^{+3}-солью такой к-ты, щел.-зем. соль которой нерастворима в применяемых р-рителях. Отфильтровывают щел.-зем. соль, фильтрат упаривают в вакууме и получают I, которую превращают в ее соли обработкой гидроокисями, карбонатами или бикарбонатами. Оксибутиролактон на-

гревают с баритовой водой, р-р вводят в р-цию с $Fe_2(SO_4)_3$, отфильтровывают образующийся $BaSO_4$, оставшиеся ионы сульфата удаляют с помощью $BaCl_2$, фильтрат упаривают досуха, остаток растворяют в CH_3OH и высаживают I ацетоном. Обработкой I водн. р-ром $NaHCO_3$ получают Na-соль I. В этом способе $Ba(OH)_2$ может быть заменена гидроокисями Mg, Ca или Sr, а $Fe_2(SO_4)_3$—$FePO_4$. Если применяют $Fe(NO_3)_3$, то в качестве р-рителя используют водн. CH_3OH или водн. C_2H_5OH. Продукты обладают терапевтич. свойствами. И. Шалавина

72740 П. Способ получения терапевтического препарата Ca-соли Ca-этилендиаминтетрауксусной кислоты. Шмидт (Verfahren zur Herstellung eines aus dem Calciumsalz der Ca-Äthylen-diamintetraessigsäure bestehenden Therapeutikums. Schmidt Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.). Пат. ФРГ 944953, 28.06.56

Комплексное соединение Ca с этилендиаминтетрауксусной к-той (I) получают: а) обработкой I CaO, $Ca(OH)_2$ или $CaCO_3$, взятых в кол-ве 2 молей, б) р-цией четырехзамещ. солей I с щел. металлами, аммонием или амином с 2 молями $CaCl_2$ или в) р-цией смешанной соли Ca и щел. металла I с 1 молем $CaCl_2$. Патентуемое соединение трудно растворимо в воде (~1%), содержит ~16,8% Ca, часть которого прочно связана в виде комплекса, другая часть подвижна и сразу реагирует в р-ре с оксалатом NH_4, как ионизированная соль; прочно связанная часть Ca реагирует с оксалатом лишь после нагревания или подкисления CH_3COOH или $(COOH)_2$. Высокое содержание Ca и отсутствие неприятного вкуса делают новое соединение ценным для перорального применения. Примеры. а) К 584 *г* I в 3,5 *л* дистил. воды вносят при размешивании 400 *г* $CaCO_3$, фильтруют от мути и оставляют медленно кристаллизоваться Ca_2-соль I в виде бесцветных кристаллов состава $C_{10}H_{12}O_8N_2Ca_2 \cdot 6H_2O$ (нагревание ускоряет кристаллизацию); б) 290 *г* I растворяют в 2 *л* 2 н. NaOH (или KOH или NH_4OH) и прибавляют 444 *г* кристаллич. $CaCl_2$; в) к р-ру 48 *г* Ca, Na-соли I в 100 *мл* воды прибавляют при размешивании 22 *г* кристаллич. $CaCl_2$. Ю. Вендельштейн

72741 П. Способ получения изоникотиновой кислоты. Халткуист (Process of producing isonicotinic acid. Hultquist Martin Everett) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2733246, 31.01.56

Предложен способ получения изоникотиновой к-ты (I), основанный на окислении пирофталона γ-пиколина (II) или обработанной фталевым ангидридом (III) смеси γ-(IV) и β-пиколинов (V) действием HNO_3 или смеси HNO_3 и H_2SO_4. К нагретой до 100° смеси 60 *мл* 5 н. H_2SO_4 и 52 *мл* 70%-ной HNO_3 прибавляют 36 *г* II, поднимают т-ру до 110°, прибавляют 15 *мл* 70%-ной HNO_3, осторожно кипятят при 110—120° до окончания р-ции, охлаждают до 20°, отделяют фталевую к-ту (VI) (выход 90%), фильтрат и промывную воду подщелачивают NH_4OH до pH 3,5; получают очень чистую I с хорошим выходом. К 95,5 *г* смеси пиколинов, содержащей 55,3% IV и 36,6% V, прибавляют 2 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 93 *г* III, кипятят при 170—180°, немного охлаждают и прибавляют к смеси 200 *мл* 5 н. H_2SO_4, 170 *мл* 70%-ной HNO_3 и 30 *мл* воды, реакционную смесь нагревают до 100°, затем упаривают (до 130° в реакционной массе), горячий р-р разбавляют до 250 *мл* водой, охлаждают до 20°, отделяют VI, фильтрат и промывные воды подщелачивают до pH 3,5, охлаждают до 20° и отделяют I. Фильтрат подщелачивают р-ром NaOH до pH 8—9 и отгоняют с водяным паром; получают 12 *г* пиридиновых оснований, содержащих 4,6 *г* IV, 7,4 *г* V и 0,6 *г* 2,6-лутидина. Приведен пример получения I из 175 ч. III, 167 ч. смеси пиколинов, 350 ч. 70%-ной HNO_3 и 50 ч. воды при нагревании. Из фильтрата после отделения VI выделяют очень чистую I, а из фильтрата после отделения I получают 66,8 ч. пиколинов (61% V, 34,5% IV и 4,5% 2,6-лутидина). А. Травин

72742 П. Изоникотинилгидразоны и способ их получения (N-isonicotinyl-hydrazones and a process for making them) [Farbwerke Hoechst, A.-G. Vorm. Meister, Lucius & Brüning]. Англ. пат. 725774, 9,03.55

Соединения общей ф-лы R′OOC(R)*n*(R″)C=NHNOC—C=CH—CH=N—CH=CH (R — CH_2, R′ — H или алкил и R″ — H, алкил или этерифицированная COOH-группа, *n* — 0—1) получают р-цией изоникотинилгидразина с соединением общей ф-лы O=CR″(R)*n* COOR′ или продуктом присоединения такого соединения к спирту или тиоспирту, причем р-цию предпочтительно проводят в органич. р-рителе или воде. В примерах: гидразон этилового эфира N-изоникотинилглиоксиловой к-ты получают, применяя: а) этиловый эфир глиоксиловой к-ты — этилалкоголят, б) эфир с нормальной цепью; в) аналогично с (б) получают гидразон бутилового эфира; г) гидразон метилового эфира N-изоникотинилглиоксиловой к-ты получают из метилглиоксалат-монометилалкоголята. Описаны также изоникотинилгидразоны метилового эфира пировиноградной к-ты, пировиноградной к-ты, этилацетацетата и этилоксалацетата. Ю. Вендельштейн

72743 П. Способ выделения щелочных барбитуратов. Мартин, Шеферс (Verfahren zur Abtrennung von Alkali-Barbituraten. Martin Udo, Schaefers Günther), Пат. ГДР, 9329, 17.03.55

Для получения крупных, легко фильтрующихся кристаллов щел. барбитуратов (ЩБ) из спиртовых суспензий к последним прибавляют воду в кол-ве, достаточном для образования крупных, содержащих воду кристаллов, или часть спиртовой суспензии ЩБ растворяют в воде с расчетом на образование насыщ. р-ра и прибавляют р-р к основной части суспензии. Напр. 244 вес. ч. бутилового эфира этилмалоновой к-ты конденсируют с 60 вес. ч. мочевины в присутствии эквивалентного кол-ва бутилата Na и бутанола, в качестве р-рителя, полученную суспензию охлаждают до 10—20°, прибавляют при размешивании 100 вес. ч. воды и получают кристаллич. массу, фильтрующуюся в течение 1—2 час., или те же кол-ва конденсируют в присутствии этилата Na в спирт. р-ре, 170—180 объемн. ч. суспензии растворяют в 200 объемн. ч. воды и прибавляют при перемешивании полученный р-р к остальной части суспензии. Ю. В.

72744 П. Способ получения замещенных при азоте производных ω-фенил-трет-бутиламина. Эйбелл, Брус, Сейфтер (Verfahren zur Herstellung von stickstoffsubstituierten Derivaten des ω-Phenyl-*tert*-butylamins. Abell Liese Lewis, Bruce William Fausset, Seifter Joseph) [American Home Products Corp.]. Пат. ФРГ 939506, 23.02.56 (нем.)

Патентуется способ получения производных ω-фенил-*трет*-бутиламина $C_6H_5CH_2C(CH_3)_2NRR'$ (I), (R — H или алкил, R′ — алкил, причем R и R′ могут быть одинаковыми или разными алкилами, а фенильный остаток может быть замещен алкилом, алкоксилом или оксигруппой), по схеме: изобутирофенон (II) → → 1,3-дифенил-2,2-диметилпропанон-1 (III) → α, α-диметил-β-фенилпропионамид (IV) → N,N′-ди-(β-фенил-α,α-диметилэтил)-мочевина (V) → ω-фенил-*трет*-бутиламин (VI) → I. К смеси 1.28 *кг* $AlCl_3$ и 2 *л* сухого, свободного от тиофена C_6H_6, прибавляют при размешивании 919 *г* $(CH_3)_2CH_2COCl$ в 1 *л* C_6H_6, кипятят 3 часа и выливают в смесь 1 *л* конц. HCl и 5 *кг* льда; получают II, выход 83,4%, т. кип. 81—89°/1 *мм*. К $NaNH_2$ (полученного постепенным прибавлением

12,5 Na в 600 *мл* жидкого NH_3 в присутствии 1 *г* водн. $FeCl_3$ как катализатора) в 200 *мл* сухого толуола прибавляют при размешивании смесь 74 *г* **II** и 76,5 *г* $C_6H_5CH_2Br$ в 200 *мл* C_6H_6, нагревают 48 час. при 100° и обрабатывают водой; получают **III**, т. кип. 142—143°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5652; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 153°. К $NANH_2$ (из 7,6 *г* Na) в 250 *мл* толуола прибавляют при 60° 71,4 *г* **III** в 150 *мл* толуола, нагревают при перемешивании 5 час. при ~ 100° и обрабатывают водой; получают **IV**, выход 36,5 *г*, т. пл. 62° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 87,5 *г* KOH и 35 *г* Br_2 в 350 *мл* воды прибавляют 3,5 *г* **IV** в 420 *мл* воды и оставляют на 2 часа при 60°; получают **V**, т. пл. 184° (из сп.). Смесь 24 *г* **V** и 96 *г* $Ca(OH)_2$ нагревают 7 час. при 240—260°, прибавляя за это время 86 *мл* воды; дистиллат, собираемый в охлаждаемый льдом приемник, извлекают эфиром; получают **VI**, т. кип. 80—84°/9 *мм*. Р-р 15,8 *г* **VI** и 12,1 *г* C_6H_5CHO в 70 *мл* спирта (95%) кипятят 30 мин.; получают бензилиденовое производное **VI** (**VII**), т. кип. 147—149°/1 *мм*. Смесь 24 *г* **VII** и 15,4 *г* CH_3J нагревают 20 час. при ~ 100° в запаянной трубке, кипятят 30 мин. с 90 *мл* CH_3OH и 8 *мл* воды, прибавляют 100 *мл* 15%-ной CH_3COOH, кипятят 2,5 часа, прибавляют избыток 30%-ного р-ра NaOH и щел. р-р извлекают эфиром; получают **I** (R — H, R′ — CH_3), т. кип. 75—79°/1 *мм*. Для получения N,N′-дизамещ. **I** на **VI** действуют избытком алкилирующего агента при т-ре < 100° и в присутствии связывающих к-ты в-в. Соли **I** с органич. и неорганич. к-тами получают обычными методами. Препараты обладают ценными терапевтич. свойствами. А. Травин

72745 П. Способ получения третичных 3-азапентилен-1,5-дитриалкиламмониевых соединений (Verfahren zur Herstellung tertiärer 3-Aza-pentylen-(1,5)-ditrialkylammoniumverbindungen) [Ciba A.-G.]. Австр. пат. 182389, 25.06.55 [Chem. Zbl., 1956, **127**, № 11, 3108 (нем.)]

Названные соединения общей ф-лы $A^-[(R^1)(R^2)(R^3)N^+ — CH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2 — N^+(R^4)(R^5)(R^6)]A^{1-}$ (R^1—R^6 — алкилы с 1—3 атомами C; A и A^1 — анионы, в особенности ионы галоидов или анионы других применяемых в терапии к-т) получают метилированием соединений общей ф-лы $A^-[(R^1)(R^2)(R^3)N^+—CH_2CH_2NHCH_2CH_2—N^+(R^4)(R^5)(R^6)]A^{1-}$. В случае необходимости полученные аммониевые соединения переводят в их четвертичные соединения и последние обрабатывают к-тами. 15,9 вес. ч. ω,ω′-тетраметилдиэтилентриамина (полученного гидрированием диметиламиноацетонитрила) растворяют в 150 объемн. ч. абс. спирта и по каплям смешивают с 29,8 вес. ч. CH_3J в 50 объемн. ч. абс. спирта при охлаждении водой и нагревают смесь 5 час. при 90°, получают дийодистый N,N,N,N′,N′,N′-гексаметил-3-азапентилен-1,5-диаммоний (**I**), выход 84%, кристаллы, т. пл. 222—224°. 44,3 вес. ч. **I** смешивают с 25 объемн. ч. 40%-ного р-ра CH_2O и 50 вес. ч. 80%-ной HCOOH и кипятят 16 час. на масляной бане (125°), вскоре выпадают кристаллы дийодистого N,N,N,N′,N′, 3-гептаметил-3-азапентилен-1,5-диаммония, выход 82%, т. пл. 227—229°. Аналогично получают следующие дийодистые пентилен-1,5-диаммоний (**II**): N,N,N′,N′-тетраметил-N,N′-диэтил-3-аза-**II**, т. пл. 222—224°, N,N,N′,N′, 3-пентаметил-N,N′-диэтил-3-аза-**II**, т. пл. 210° (разл. при 217°) и следующие дибромистые пентилен-1,5-диаммоний (**III**): N,N,N′,N′-тетраметил-N,N′-диэтил-3-аза-**III**, т. пл. 214—217° и N,N,N′,N′, 3-пентаметил-N,N′-диэтил-3-аза-**III**. В. Уфимцев

72746 П. Способ получения монозамещенных пиперазинов. Фрейфелдер, Спилман, Стоун (Procédé pour la préparation de pipérazines monosubstituées. Freifelder Morris, Spielman A., Stone George R.). Франц. пат. 1094060, 11.05.55 [Prod. Pharmac, 1955, **10**, № 11, 704 (франц.)]

Моноформилпиперазин получают взаимодействием пиперазина с алкилформиатом. О. Магидсон

72747 П. Способ получения 1-(*п*-хлорбензгидрил)-4-(*м*-метилбензил)-пиперазина. Моррен (Procédé de préparation de 1-*p*-chlorbenzhydryl-4-*m*-methylbenzylpiperazine. Morren Henri) [Ryffel & Co.]. Швейц. пат. 299879, 1.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6807 (нем.)]

Способ заключается в том, что на 1-аралкилпиперазин действуют аралкилгалогенидом. Один аралкильный радикал является *п*-хлорбензгидрилом, другой — *м*-метилбензилом. Напр., *м*-метилбензилпиперазин обрабатывают *п*-хлорбензгидрилхлоридом 4 часа при 150—160° в присутствии триэтиламина в качестве акцептора HCl и в среде р-рителя (толуол или ксилол). Образуется 1-(*п*-хлорбензгидрил)-4-(*м*-метилбензил)-пиперазин (**I**), т. кип. 230°/2 *мм*; дихлоргидрат **I** имеет, т. пл. 215°. Вместо триэтиламина можно применять Na_2CO_3, $NaHCO_3$ или другие неорганич. или органич. основания. **I** получают также из N-(*п*-хлорбензгидрил)-пиперазина и *м*-метилбензилхлорида в присутствии $NaNH_2$ и толуола (р-ритель). **I** обладает антигистаминным действием. В. Красева

72748 П. Хлоргидрат фенилэтилацетилхолина и способ его получения. Редель (Chlorhydrate de phényl-éthyl-acétyl-choline et procédé pour sa préparation. Redel Joseph) [Chimie et Atomistique]. Франц. пат. 1107873, 5.01.56

Для получения хлоргидрата фенилэтилацетилхолина (**I**) хлорангидрид фенилэтилуксусной к-ты (**II**) вводят в р-цию с холинхлоридом (**III**) при т-ре ~ 150° и выделяют полученный **I**, являющийся терапевтич. активным в-вом и промежуточным продуктом для синтеза новых активных соединений. Пример. 30 *г* **III** и 50 *г* **II** смешивают в колбе с обратным холодильником, защищенной от атмосферной влаги, постепенно нагревают при размешивании до 150—155° и выдерживают при этой т-ре ~ 5 час. до прекращения выделения HCl; по охлаждении обрабатывают 25 *мл* безводн. изопропанола (**IV**) и 200 *мл* сухого эфира, полукристаллич. массу отделяют декантацией, повторно обрабатывают **IV** и эфиром, фильтруют и промывают смесью **IV** и эфира, получают 38 *г* сырого продукта; после дополнительной очистки указанным выше способом, т. пл. 106—107°, немного гигроскопичен. Ю. Вендельштейн

72749 П. Способ получения лактофлавин-5′-фосфата (Verfahren zur Herstellung von Lactoflavin-5′-phosphat.) [F. Hoffmann — La Roche & Co. A.-G.]. Австр. пат. 180364, 10.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 17, 3921 (нем.)]

Лактофлавин-5′-фосфат получают прямым фосфорилированием лактофлавина HPO_3 при повышенной т-ре. Продукт р-ции, состоящий из полифосфатов, гидролизуют разб. к-тами. Получают смесь лактофлавин-5′-фосфата (содержащего 3 моля воды), лактофлавиндифосфата и лактофлавина, которую разделяют посредством кристаллизации и солеобразования. Б. Д.

72750 П. Получение оксоациламинопроизводных циклопентанполигидрофенантренового ряда (Manufacture of oxoacylamines of the cyclopentano-polyhydrophenanthrene series) [Farbwerke Hoechst A.-G. Vorm. Meister, Lucius & Brüning]. Англ. пат. 736407, 7.09.55

Патентуются 3-оксо-17-ациламины циклопентанполигидрофенантренового ряда (**I**), преимущественно с алифатич. ацильными радикалами, содержащими до 5 атомов C включительно. Предложен способ получения **I**, заключающийся в ацилировании 3-оксо-17-аминоаналогов **I** или в окислении 3-окси-17-ацил-

XUM

аминоаналогов I (II) при помощи $BrCH_2CONH_2$, CrO_3 и смеси изопропилата Al или других алкоголятов с кетонами в присутствии инертного р-рителя. Двойные связи защищают при этом посредством галоидирования (напр., присоединением Br_2, с последующим дебромированием Zn-пылью в CH_3COOH) Исходные II получают: бекмановской перегруппировкой 3-окси-20-кетоксимов в присутствии $POCl_3$ и пиридина (напр., 3β-окси-17-ацетиламино-Δ^5-андростен из Δ^5-прегнен-3β-олон-20-оксима); частичным ацилированием 3-окси-17-аминопроизводных; частичным щел. или кислотным гидролизом 3-ацилокси- 17-ациламинопроизводных (напр., 3-окси-17-ацетиламино-Δ^5-андростен и 3-окси-17-ацетиламиноэтиохолан из соответствующих 3-ацетоксипроизводных: каталитич. гидрированием ненасыщ. II (напр., 3-окси-17-ацетиламиноандростан из соответствующего Δ^5-производного). Описано получение следующих I: 17-ацетиламино- и 17-пропиониламино-3-оксо-Δ^4-андростена, 17-ацетиламино- и 17-пропиониламино-3-оксоандростана, 3-оксо-17-ацетиламиноэтиохолана. А. Травин

72751 П. Получение 3,17-диолов циклопентанполигидрофенантренового ряда. Эрколи, Джастони (Preparation of 3 : 17-diols of the cyclopentanopolyhydrophenanthrene series. Ercoli A., Justoni R.) [Yismara Soc. per. Azioni]. Англ. пат. 723697, 9.02.55

Названные диолы получают обработкой ацетонциангидрином 3-окси-17-кетонов или содержащих их нечистых стероидов; образующиеся производные циангидрина вводят в р-цию с металлорганич. соединением или щел. металлом и спиртом. Применяя соответствующие металлорганич. соединения, получают 3,17-диолы, содержащие в положении 17 дополнительно H или насыщ. или ненасыщ. углеводородную цепь. Примеры: 1) нечистый стероид, содержащий дегидроэпиандростерон (I) в спирт. р-ре обрабатывают ацетонциангидрином, полученный циангидрин-I вводят в р-цию с метил-Mg-бромидом в эфире и получают 17-метил-Δ^5-андростендиол-3,17; 2) 17-этинил-Δ^5-андростендиол-3,17 образуется при действии ацетилида-K (моно) на циангидрин-I в диоксане; 3) сырой эстрон превращают в его циангидрин, последний обрабатывают ацетилидом-K как в (2), или C_2H_2 и *трет*-амилатом-K, или ацетилен моно-Mg-бромидом и получают 17-этинилэстрадиол; 4) циангидрин I обрабатывают Na и *н*-бутанолом и получают Δ^5-андростендиол-3β,17β; 5) эстрадиол-3β,17β получают при взаимодействии циангидрина эстрона с *трет*-бутил-Mg-бромидом. Ю. Вендельштейн

72752 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 732364, 22.06.55

Патентуются 11α, 17α, 21-триоксипрегнандион-3,20 (I) и его моно- и диэфиры с карбоновыми к-тами и способ получения I и его эфиров, заключающийся в том, что 17α, 21-диокси-4-прегнендион-3,20 подвергают воздействию ферментов, продуцируемых в аэробных условиях культурой *Rhizopus* (напр., *R. arrhizus* и *R. nigricans*), с последующей этерификацией полученного продукта ангидридами карбоновых к-т [напр., $(CH_3CO)_2O$]. А. Травин

72753 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 720509, 22.12.54

Для получения 11-кето-17α-прогестерона 11α-окси-17α-прогестерон вводят в р-цию с окислителем, напр. CrO_3 или H_2CrO_4, взятых в кол-ве и в течение времени, достаточных для окисления OH-группы в положении 11 в кетогруппу без подобного превращения в какой-либо другой части молекулы. В качестве окислителя можно применять N-бромсукцинимид или $KMnO_4$. Окислением 16-дегидропрогестерона культурой *Rhizopus nigricans* получают 11α-окси-17α-прогестерон. Ю. Вендельштейн

72754 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 723749, 9.02.55

Для получения 14α-окси-4-андростендиена-3,17 окисляют 14α,17α,21-триокси-4-прегнендиен-3,20, напр. H_2CrO_4 в кол-ве и в течение времени, достаточных для превращения OH-группы в положении 17 в кетогруппу и разрушения боковой цепи в положении 17 без каких-либо изменений в других частях молекулы. 14α,17α,21-триокси-4-прегнендион-3,20 получают окислением 17α,21-диокси-4-прегнендиона-3,20 с помощью Helicostylum piriforme ATCC 8992. Ю. Вендельштейн

72755 П. Новые стероиды (New steroids) [Glaxo Labs. Ltd]. Австрал. пат. 164646, 1.09.55

Новый стероид общей ф-лы (I) (R′ — этерифицированная оксигруппа, R″ — органич. радикал, соответствующий ангидриду карбоновой к-ты $(R''CO)_2O$. Последний можно удалить из содержащей его смеси гидролизом или отгонкой в мягких условиях). О. Магидсон

72756 П. 16α-оксипрогестерон, 16α-оксидигидропрогестерон и их эфиры. Перлман, Фрид, Тайтус, Лангликк (16α-hydroxyprogesterone, 16-α-hydroxydihydroprogesterone and esters thereof. Perlman David, Fried Josef, Titus Elwood O., Langlykke Asger F.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2709705, 31.05.55

Патентуются указанные соединения, а также их эфиры с CH_3COOH. О. Магидсон

72757 П. Способ получения 4-галоидпрегнан-17α,21-диол-3,11,20-трион-21-ацилатов. Ханз, Левин (Verfahren zur Herstellung von 4-Halogenpregnan-17α,21-diol-3,11,20-trion-21-acylaten. Hanze Arthur Raymond, Lewin Robert Harold) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 945507, 12.07.56

4-галоидпрегнан- 17α,21-диол-3,11,20- трион-21-ацилаты (I), имеющие в ацильном остатке 1—8 атомов C, получают галоидированием прегнан-17α,21-диол-3,11,20-трион-21-ацилатов (II) при т-ре ниже 50°, в среде *трет*-бутанола (III), содержащего до 18% воды, к которому может быть добавлено небольшое кол-во минер. к-ты. В качестве галоидирующих средств применяют (в теоретич. кол-ве или с некоторым избытком) Br_2, Cl_2, N-бромацетамид (IV), N-бромсукцинимид (V), N-хлорсукцинимид (VI), 3-бром-5,5-диметилгидантоин (VII), 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоин (VIII), HOBr и HOCl. К р-ру 1 ммоля II (ацил-CH_3CO) (IIa) в 48 *мл* III прибавляют 0,75 *мл* воды, содержащей 1 ммоль HBr и 2 ммоля IV, оставляют на 49 час. при ~ 20°, отделяют кристаллич. осадок I (ацил-CH_3CO, галоид-Br) (Ia); фильтрат упаривают в токе N_2 вдвое и оставляют на ~ 12 час.; получают дополнительное кол-во Ia; общий выход Ia 61,4%, т. пл. 200—202°, $[\alpha]^{23}D$ +99° (в ацетоне). Аналогично получают Ia при замене IV на V или VII, а также I (ацил-CH_3CO, галоид-Cl) (Iб), т. пл. 244—246°, $[\alpha]^{24}D$ +100° (в ацетоне), при замене IV на VI. К р-ру 1 ммоля IIa в 48 *мл* III прибавляют 0,75 *мл* воды, содержащей 1 ммоль HBr и 1 ммоль Br_2, и далее поступают, как указано выше; выход Ia 58,7%. Аналогично получают Ia при замене Br_2 на VIII и Iб при замене Br_2 на Cl_2. К р-ру 1 ммоля IIa в 25 *мл* III прибавляют 3,5 *мл* водн. р-ра 2 ммолей HOBr и оставляют на 2 дня при ~ 20°; получают Ia. А. Травин

XUM

72758 П. Способ получения $\Delta^{17(20)}$-21-карбоксистероидов, их солей и сложных эфиров. Хогг, Бил, Линколн (Verfahren zur Herstellung von in 17(20)-Stellung ungesättigten Steroid-21-carbonsäuren bzw. von deren Salzen und Estern. Hogg John Alexander, Beal Philip Franklin, Lincoln Frank Harris) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 944853, 28.06.56

Патентуется способ получения стероидных соединений ф-лы R'=CHCOOR (I), где R — H, алкил или атом металла и R' — циклопентанополигидрофенантреновый радикал, связанный в положении 17 с боковой цепью. Способ основан на взаимодействии $R'COCX_2COR''$ (II), где R' как в I, R'' — H или карбалкоксирадикал и X—Cl, Br или J, с водн. или спирт. р-рами щелочей или со спирт. р-рами алкоголятов. При соответствующем строении стероидного скелета I могут быть превращены далее в кортизон (III) или гидрокортизон. К р-ру 4,5 *г* Na-енолята 11-кето-21-этоксиоксалилпрогестерона и 2 *г* CH_3COOK в 70 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют каплями при ~ 20° 3,09 *г* Br_2, разбавляют водой, декантируют, остаток растворяют в спирте, осаждают водой, фильтруют и сушат; получают 11-кето-21,21-дибром-21-этоксиоксалилпрогестерон (IV), выход 70%. Аналогично могут быть получены следующие II: 21,21-дихлор-, 21,21-дибром- и 21,21-дийод-11-кето-21-формилпрогестероны, 21,21-дибром-21-формил-4,16-прегнадиендион-3,20, 3α-окси-21,21-дибром-21-формилпрегнандион-11,20 (т. пл. 193—200°), 3α,17α-диокси-21,21-дийод-21-формилпрегнандион-11,20, 16(17)-эпокси-21,21-дибром-21-формил-4-прегнендион-3,20, 3α,11α-диокси-21,21-дихлор-21, формилпрегнанон-20, 3α, 17α-диокси-21,21-дийод-21-формилпрегнандион-11,20. К р-ру 5,9 *г* IV в 150 *мл* CH_3OH прибавляют 3,24 *г* CH_3ONa, выдерживают 3 часа при ~ 25°, разбавляют водой и извлекают CH_2Cl_2; хроматографией на силикате Mg получают метиловый эфир 3,11-дикето-4,17(20)-прегнадиен-21-карбоновой к-ты (V, к-та VI), выход 1,5 *г*, т. пл. 213—214° (из ацетона и скеллисольва В); V получают также при непосредственной обработке р-ром CH_3ONa в CH_3OH описанной выше реакционной смеси, без выделения IV. Аналогично из 11α-окси-21,21-дибром-21-этоксиоксалилпрогестерона получают метиловый эфир 3-кето-11α-окси-4,17(20)-прегнадиен-21-карбоновой к-ты (VII), т. пл. 206—210° (из смеси этилацетат-скеллисольв В), $[\alpha]D$ +133°. При обработке дигалоидированного Na-енолята 11-кето-21-этоксиоксалилпрогестерона р-ром KOH в воде получают K-соль VI; реакционную массу промывают CH_2Cl_2, подкисляют разб. HCl и экстрагируют C_6H_6; получают VI, т. пл. 255—260°. Описанным выше способом с применением CH_3ONa получены метиловые эфиры 3α-окси-11-кето-17(20)-прегнен-21-карбоновой к-ты (к-та, т. пл. 285—288°), 3-кето-4,17(20)-прегнадиен-21-карбоновой к-ты и 3α,11α-диокси-17(20)-прегнен-21-карбоновой к-ты. Для получения III наиболее пригодны VII, соответствующие ему этиловый эфир и свободная к-та, а также 11β-оксисоединения аналогичного строения.
А. Травин

72759 П. Способ получения не растворимых в воде солей пенициллина. Уэйденхеймер, Риттер (Förfarande för framställning av i vatten olösliga penicillinsalter. Weidenheimer J. F., Ritter L.), [American Cyanamid Co.]. Швед. пат. 150819, 26.07.55

Способ заключается в том, что пенициллин в виде основания или соли вводят в р-цию с гуанилмочевиной или замещ. гуанилмочевиной в среде воды, водн. спирта или смеси этих в-в с кетонами, с последующим выделением образующейся соли. Б. Фабричный

72760 П. Способ получения пенициллина. Мойер (Method for production of penicillin. Moyer Andrew J.) [Commercial Solvents Corp.]. Канад. пат. 514819, 19.07.55

Способ состоит в выращивании продуцирующего пенициллин плесневого гриба на водн. питательной среде, содержащей 5—150 *г/л* белковых в-в (напр., кукурузного отвара) и 5—150 *г/л* ассимилируемых углеродистых в-в (напр., глюкозы). Последние вносят частично в начале процесса брожения, частично во время процесса, для возмещения потребленных грибом углеродистых в-в. Питательная среда может содержать также $NaNO_3$. А. Травин

72761 П. Способ получения малорастворимых солей бензилпенициллина. Беллон (Procédé de préparation de sels peu solubles de benzylpénicilline. Bellon R.). Франц. пат. 1096221 (Aj), 16.06.55 [Prod. Pharmac., 1955, 10, № 11, 705 (франц.)]

Получают соль пенициллина, обрабатывая его органич. основанием, сходным по строению с новокаином, но не содержащим аминорадикала в параположении. Л. Михельсон

72762 П. Соль пенициллина и *бис*-(α-фенетил)-этилендиамина. Сабо, Брус (Penicillin salt of *bis*-(alpha-phenethyl)-ethylene diamine. Szabo Joseph Lester, Bruce William F.). Пат. США 2709700, 31.05.55

Патентуется N,N'-ди-(α-метилбензил)-этилендиаминдипенициллин. О. Магидсон

72763 П. Способ получения боратного комплекса антибиотика, образующегося при росте культуры *Streptomyces aureofaciens*. Пайдакс, Сигер (Förfarande för framställning av ett boratkomplex av det antibiotikum som bildas vid odling av *Streptomyces aureofaciens*. Pidaks C., Sieger G. M., Jr). [American Cyanamid Co.]. Швед. пат. 150817, 26.07.55

Указанный антибиотик или его соль смешивают с в-вом, содержащим борат-ион, желательно в присутствии NaCl и содержащего воду р-рителя, поддерживая pH реакционной массы 6,5—7,5. Б. Фабричный

См. также: Общие вопросы 72616; 24142Бх, 25007Бх. Неорганич. лекарств. в-ва 71590; 25040Бх, 25043Бх. Органич. лекарств. в-ва 71684, 72007; 24845Бх, 24856Бх, 24996Бх, 25001Бх, 25004Бх, 25010Бх, 25012—25016Бх, 25025Бх, 25027Бх, 25028Бх, 25035Бх, 25050Бх, 25051Бх, 25058Бх, 25072Бх. Алкалоиды 71765, 71766, 71771—71778, 71819, 72000—72004; 24138Бх, 24144Бх, 24999Бх, 25006Бх, 25021Бх, 25026Бх, 25029Бх, 25030Бх, 25037Бх. Глюкозиды 71813; 25023Бх. Витамины 71781, 71783, 71784, 71786; 24259Бх, 24266Бх. Гормоны 71596, 71597, 71603, 71750, 71752, 71755, 71756, 71757, 71999; 24110Бх, 24151Бх, 24307Бх, 24335Бх, 24416Бх, 24770Бх, 24799Бх, 24936Бх, 25017Бх, 25018Бх, 25038Бх. Антибиотики 71789, 71790—71792, 72006; 24134Бх, 24432Бх, 24433Бх, 24435Бх, 24436Бх, 24438Бх, 24446Бх, 25045Бх.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

72764. Ошибки при применении фотографических слоев. Цюнд (Fehlerscheinungen bei der Verarbeitung photographischer Schichten. Zünd E.), Fachh. Chemigr. Zithorr. und Tiefdruck, 1957, № 1, 7—14 (нем.)

Описаны возможные ошибки при хранении, экспонировании и обработке светочувствительных материалов и связанные с ними дефекты фотографич. изображений. Кратко указаны меры для предотвращения таких ошибок. С. Бонгард

72765. Некоторые наблюдения над негалоидным серебром в эмульсионных слоях. Баллард, Зюльке (Some observations on «ursilber» in emulsion coatings. Ballard A. E., Zuehlke C. W.), Sci. and Applicat. Photogr. London, Roy Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 173—176 (англ.)

Исследовалась возможность образования негалоидного серебра (НС) в желатиновых слоях при обработке р-ром тиосульфата (I). Желатину с добавками, вводимыми в негативную эмульсию, наносили на пленку слоем обычной толщины. Образцы пленки погружали на 2 мин. в фиксирующий р-р, содержащий 5% I и различное кол-во растворенного бромида серебра. После этого образцы обрабатывали трижды по 10 мин. в свежем 5%-ном р-ре I и промывали водой в течение часа. При анализе во всех образцах обнаружено НС, причем кол-во его возрастало с ростом pH и степени насыщения первого р-ра бромилом серебра. Дополнительная промывка образцов в 0,01 н. р-ре CH_3COOH не устраняет полностью образования НС. Так, при pH 12,5 и 100%-ном насыщении р-ра на образце пленки шириной 35 *мм* определено 5,6 *мг* Ag. При промывке CH_3COOH содержание Ag составляло 2/3 γ. По мнению автора, данные о кол-ве НС, содержащегося в неэкспонированном эмульсионном слое и определявшегося различными авторами после фиксирования слоя р-ром I, зависят от условий опыта и сомнительны. С. Бонгард

72766. О переводе производства кинофотопленок на огнебезопасную основу. Подгородецкий Е. К., Геллер Е. Н., Техника кино и телевидения, 1957, № 1, 8—11

Описываются преимущества кинопленок на основе из высокоацетилированной целлюлозы, содержащей до 62% связанной CH_3COOH (триацетат целлюлозы), их физ.-мех. свойства и высокое эксплуатационное качество. Отмечается необходимость проведения н.-и. работ в области получения триацетата целлюлозы гомог. ацетилирования. Т. Ткаченко

72767 П. Получение сложных цветных фото- и киноизображений (Production of composite still or moving photographs in colour) [Denham Labs, Ltd]. Англ. пат. 708113, 28.04.54

Объект на переднем плане освещают белым светом или белым светом, из которого изъяты лучи узкой спектральной зоны, и фотографируют на фоне, освещенном лучами этой узкой зоны. Применяют камеру со светорасщепляющим устройством, причем объект переднего плана регистрируется на цветной пленке, защищенной от действия лучей узкой зоны, а фон — на пленке, чувствительной только к лучам этой зоны или защищенной светофильтром от действия всех других лучей. Указанную спектральную полосу выбирают в области миним. чувствительности цветной пленки, на которой регистрируется передний план. В этом способе могут быть применены интерференционные светофильтры. К. Мархилевич

См. также: Основа пленки 72911, 72922; скрытое изображение 71205. Фотограф. эмульсии 71206, 71207; сенсибилизация 71208—71210. Цветная фотография 72682

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

72768. Влияние зрелости и хранения перечной мяты на выход и состав масла. Уотсон, Сент-Джон (Relation of maturity and curing of peppermint hay to yield and composition of oil. Watson Vernon K., St. John J. L.), J. Agric. and Food Chem., 1955, 3, № 12, 1033—1038 (англ.)

Наивысший выход масла (М) перечной мяты наблюдался из растений, произрастающих в нижней долине Yakima (Вашингтон). Растения цветут наиболее обильно и дают максим. выход М в момент полного цветения. В момент цветения М содержит наибольшее кол-во ментофурана и для улучшения запаха можно убирать урожаи в более ранние периоды развития растения, но при этом уменьшается общий выход. Общее содержание ментола и эфиров вырастает с развитием растения. Время хранения растений лишь незначительно сказывается на сосоставе М. Г. Молдованская

72769. О компонентах душистых веществ цветов. Фудзита (花の香氣成分について. 藤田安二), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 3, 63—67 (японск.)

Обзор. Библ. 27 назв.

72770. Эфирное масло *Helichrysum italicum* (G. Don della Sila). Вариати (L'essenza di *Helichrysum italicum* G. Don della Sila. Variati Gian Luigi), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1956, 38, № 7, 344—345 (итал.)

Эфирное масло *Helichrysum italicum* имеет $n^{20}D$ 1,4880, d_{15} 0,8960, αD 19,8° (100 *мм*); кислотное число 1,8; эфирное число (ЭЧ) 8,1; ЭЧ после ацетилирования 33,5; растворяется в 4 объемах 95%-ного спирта при 15°. Содержит до 45% бициклич. сесквитерпенов. Рекомендуется для применения в мыловарении. Л. Фрейдкин

72771. Масло болгарского можжевельника. Стайков, Панайотов, Борисов (Bulgarian juniper oil. Staikov V., Panayotov I., Borisov G.), Докл. Болгар. АН, 1956, 9, № 1, 59—62 (англ.; рез. русск.)

Полученное эфирное масло (М) из шишек можжевельника (*Juniperus communis* L.) урожаев 1954 и 1955 гг.: 1) водн. дистилляцией; выход М 0,66 (урожай 1954 г.) и 0,70% (1955 г.); 2) водно-паровой дистилляцией; выход М 0,77% (1954 г.), 1,00% (1955 г.); 3) паровой дистилляцией; выход М 0,62% (1954 г.), 0,95% (1955 г.). В первом методе М полностью отгонялось через 60 мин., во втором и третьем — через 180 мин. М, полученное по второму методу из урожая 1954 г., имеет $n^{20}D$ 1,4811, $d^{20}D$ 0,8644, $[\alpha]^{20}D$ —9,32°, кислотное число (КЧ) 1,93; эфирное число (ЭЧ) 12,57; ЭЧ после ацетилирования 23,71; альдегидное или кетонное число (по гидроксиламину), в пересчете на $C_{10}H_{18}O$, 1,725; из урожая 1955 г. $n^{20}D$ 1,4752, $d^{20}D$ 0,8497, $[\alpha]^{20}D$ —9,36°, КЧ 0,64; ЭЧ 7,2; ЭЧ после ацетилирования 14,92; альдегидное или кетонное число 0,82. Определен состав обоих М. Приведены сравнительные данные для аналогичного югославского и венгерского масел. Отмечен более сильный запах М, полученного третьим методом. И. Вольфензон

72772. Эфирные масла. Фракционирование индийского ветиверового (Khus) масла. Зутши, Садгопал (Essential oils. Fractionation of indian vetiver (Khus) oil. Zutshi N. L., Sadgopal), Perfum. and Essent. Oil. Rec., 1956, 47, № 3, 88—91 (англ.)

Масло (выход 0,5% на сухие корни, $n^{25}D$ 1,5152; d_{25}^{25} 1,0029; $[\alpha]^{25}D$ —90,2°; кислотное число 9,1; эфирное число (ЭЧ) 19,8; ЭЧ после ацетилирования 178,5; карбонильное число 70; растворимость в 80%-ном спирте 1 : 2) расфракционировано на колонке Товера, а затем на колонке Грайнера. Выделен новый твердый первичный, ненасыщ. сесквитерпеновый спирт $C_{15}H_{24}O$, выход 1%, т. кип. 145—162°/2 *мм*, т. пл. 101,5° (из петр. эф.), $[\alpha]^{15}D$ —111,9° (*c* 10,6 в абс. сп.) и ненасыщ. твердое в-во, выход 7,3%, т. пл. 87° (из петр. эф.),

$[\alpha]^{15}D$ —145,5° (*c* 7,85 в абс. сп.); при дегидрогенизации в присутствии серы образует кадален, пикрат, т. пл. 115°. Остаток масла (23%) хорошо растворим в органич. р-рителях. Г. Молдованская

72773. **Получение ароматических веществ из цитронеллового масла (I), (II). Д р е н с к и й** (Добиване на единни ароматни вещества от цитронелово масло (I), (II). Д р е н с к и Б.), Лека промишленост, 1956, № 5, 25—28; № 6, 33—36 (болг.)

I. Даны общие сведения о составе и свойствах яванского цитронеллового масла, получаемого из *Cymbopogon Winterianus* (~1% эфирного масла (М)); физ.-хим. характеристики и способы идентифицирования и колич. определения важнейших продуктов переработки М (цитронеллаля, цитронеллола (I) и гераниола (II)), имеющих широкое применение в произ-ве парфюмерных изделий и дешевых туалетных мыл.

II. Изложена технологич. схема процесса переработки М, согласно которой из 100 *кг* (112 *л*) М получается: 25,4 *кг* I 1 сорта и 19,7 *кг* смеси I и II 1 сорта, применяющихся для приготовления отдушек для парфюмерных изделий; 9,5 *кг* смеси I и II 2 сорта с применением в произ-ве высококачеств. туалетных мыл и 19 *кг* продукта, применяемого в произ-ве дешевых туалетных мыл и как противопаразитное средство; 26,4 *кг* — отбросы. А. Марин

72774. **Химическое, спектрофотометрическое и хроматографическое изучение эфирного масла мандарина. Р и г а н е з и с** (Ricerche chimiche, spettrofotometriche e cromatografiche sulla essenza di mandarino. R i g a n e s i s M i c h e l e D.), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1956, **38**, № 11, 487—494 (итал.)

Изучен состав 9 образцов эфирных масел мандарина, полученных из Сицилии, Калабрии и других районов. Спектрофотометрически исследованы 0,5%-ные р-ры масел в спирте (95%) в области 220—400 *мμ*. Обнаружены полосы поглощения *d*-лимонена и метилового эфира N-метилантраниловой к-ты (I-эфир). Впервые изучен спектр чистого I. Продажный образец к-ты очищали перегонкой (90°—91,5°/0,5 *мм* рт. ст.) и переводили этерификацией в I, который очищали повторной перегонкой. В спирт. р-ре максимумы поглощения обнаружены при 222, 253,5, 355 *мμ*, минимумы при 238,5 и 277,6 *мμ*; в бензиновом р-ре — максимумы при 221,5, 253, 352 *мμ*, а минимумы при 237 и 276,5 *мμ*. Помимо I в спектре поглощения масел имеются полосы еще одного в-ва. Для идентификации этого в-ва из масел удаляли летучие компоненты и нелетучий остаток растворяли в 95%-ном спирте в конц-ии 0,001%. Обнаружен максимум поглощения при 271 *мμ* и минимум при 255—260 *мμ*. После многократной перекристаллизации из спирта получено в-во с т. пл. 154°, идентифицированное как тангеритин (3, 5, 6, 7, 4″-пентаметоксифлавон) (II). II с горячей конц. HNO_3 образовал красное окрашивание, а с конц. HCl-к-той желтые кристаллы. Нагреванием II в спирт. щелочи получен тангеретол (оксим, т. пл. 87—88°) и *n*-анисовая к-та, т. пл. 184°. В определенных условиях II обладает флуоресценцией. УФ-спектр поглощения II имеет максимумы при 271,5 и 324 и минимумы при 248,5 и 290 *мμ* (в сп.). II выделен также из эфирного масла с помощью хроматографирования на силикагеле. Приведены данные об изменении спектра поглощения масел при их стоянии в течение 87 дней. Путем разделения обращенно-фазовой хроматографией на бумаге, пропитанной 2,5%-ным эфирным р-ром вазелинового масла, со смесью 95%-ного спирта — воды — 33%-ного аммиака (80 : 16 : 4) в качестве р-рителя и р-ром *о*-дианизидина в лед. CH_3COOH в качестве проявителя удалось показать наличие в эфирном масле октилового, нонилового, децилового, ундецилового и додецилового альдегидов, цитраля, цитронеллаля и метилгептенона. А. Верещагин

72775. **Сравнение двух промышленных методов производства цитрусовых масел во Флориде. К е с т е р с о н, Х е н д р и к с о н** (A comparison of two commercial methode for the production of citrus oils in Florida. K e s t e r s o n J a m e s W., H e n d r i c k s o n R.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, **67**, № 2, 35—38 (англ.)

Изучены два промышленных метода получения цитрусовых масел во Флориде в 1954—1955 гг.: 1) с применением FMC In-Line экстрактора и 2) экстракцией «винтовым» прессованием. Сравнение физ.-хим. констант масел, полученных двумя методами, показывает, что масла, полученные по первому методу, имеют более высокие уд. вес, показатель преломления, содержание летучей части и меньшее оптич. вращение, что указывает на лучшее качество масла. Однако, по мнению специалистов, масло, полученное вторым методом, имеет лучший и более постоянный аромат, выход масла почти в два раза больше, чем объясняется, вероятно, тем, что при экстракции в FMC-экстракторе клетки, подвергающиеся давлению, разрываются и масло частично улетает в воздух. Потеря более летучих компонентов приводит к повышению физ.-хим. констант, но ухудшает запах масла. И. Вольфензон

72776. **Простая качественная реакция, позволяющая различать сухой растительный материал и эфирные масла *Curcuma longa* L. и *Curcuma xanthorrhiza* Roxb. Е н ч** (Eine einfache qualitative Reaktion zur Unterscheidung der Drogenpulver und der ätherichen Öle von *Curcuma longa* L. und *Curcuma xanthorrhiza* Roxb. J e n t z s c h K.), Scientia pharmac., 1954, **22**, № 1, 31—37 (нем.)

Установлено, что измельченные в порошок корневища *C. longa* и *C. xanthorrhiza* (сем. *Zingiberaceae*), а также полученные из них спирт. вытяжки, можно отличить друг от друга благодаря тому, что при обработке конц. H_2SO_4 в р-ре $(CH_3CO)_2O$ только продукты *C. longa* дают интенсивную красную флуоресценцию; эфирные масла того и другого растения с теми же реактивами дают разные цветные р-ции. Для проведения р-ции в 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ вносят 5—20 *μл* эфирного масла и 1 каплю конц. H_2SO_4 : с маслом *C. longa* получают желтую или оранжевую, а с маслом *C. xanthorrhiza* интенсивную красно-фиолетовую окраску р-ра. H_2SO_4 можно заменить фосфорной или соляной к-тами. Для настоек и измельченного растительного сырья можно также пользоваться р-циями с *n*-диметиламинобензальдегидом (I) в конц. к-тах: 2 *г* I в 6 *г* конц. H_2SO_4 + 0,4 *г* воды (реактив Вазицкого); 0,20 *г* I в охлажд. смеси 35 *мл* воды и 65 *мл* конц. H_2SO_4 + 0,03 *мл* аптечного р-ра $FeCl_3$ (10% Fe); 0,25 *г* I в смеси 50 *г* лед. CH_3COOH с 5 *г* *о*-фосфорной к-ты (85%) и 45 *г* дистил. воды. Л. Михельсон

72777. **Потенциометрический метод контроля производства цитраля. Б о г а ч е в а К. И., Х о л ь м е р О. М., Ж у р а в л е в а Е. С.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 8, 22—23

Потенциометрическим методом изучен процесс образования бисульфитного соединения цитраля (I) при обработке Na_2SO_3 и выделения свободного I при различных величинах pH (с применением $NaHSO_3$ и $NaHCO_3$ для связывания образующегося NaOH). Максим. выходы I получают в присутствии $NaHSO_3$ при pH 8,15—8,5 для р-ции I с Na_2SO_3 и при pH 11,0 для выделения свободного I. Выход I 90% (от теоретич.). Для контроля р-ции I с Na_2SO_3 предложено применять автоматич. регистрирующий потенциометр со стеклянным электродом. В. Красева

XUM

72778. Определение содержания эфирного масла, этилового спирта и воды в одеколонах и духах. Ади, Хуньяди (Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl, Äthylalkohol und Wasser in Kölnischwasser und Parfüms. Ady A., Hunyady L.), Fette Seiffen, Austrichmittel, 1956, 58, № 9, 768—769 (нем.)

Описан метод колич. определения содержания эфирного масла, этилового спирта и воды в одеколонах и духах. Эфирное масло определяется путем связывания его с дибутилфталатом (I) и сушки ИК-лучами; этиловый спирт — бихроматным методом; вода — титрованием аммиака, выделившегося при взаимодействии с Mg_3N_2. Разработан лабор. способ быстрого получения Mg_3N_2 с хорошим выходом. Навеску в 0,3—0,7 *г* в-ва разбавляют в делительной воронке с 50 *мл* дистилл. воды и экстрагируют 3 раза эфиром по 15 *мл*. К эфирному экстракту добавляют 1—2 *г* порошкообразного Na_2SO_4 и дают отстояться. В колбу на 150 *мл* наливают 6 *г* I, точно взвешивают; затем добавляют 8 *мл* эфира и точно отмечают на колбе уровень обеих жидкостей. Эфирный р-р из делительной воронки фильтруют через бумажный фильтр, посыпанный порошкообразным Na_2SO_4, в колбу со смесью I с эфиром; фильтр и делительную воронку промывают 40 *мл* эфира отдельными порциями. Нагреванием колбы при 50° удаляют часть эфира до метки, нанесенной на колбе, облучают колбу ИК-лучами до полного исчезновения запаха эфира (2,5—3 час.) и взвешивают колбу через 5 мин. до постоянного веса. По результатам взвешивания строят диаграмму в координатах «вес — время». Получают две прямые, точка пересечения которых соответствует экстраполированному весу колбы, при котором удалены последние следы эфира, но не начались еще потери эфирного масла. Это значение веса находят на оси абсцисс. Предельная ошибка ±0,8% (относительных). Навеску исследуемого в-ва, содержащего 5—6 *г* этилового спирта, растворяют в мерной колбе на 500 *мл* в 2 н. р-ре H_2SO_4 до метки. После получасового стояния капли масла, собирающиеся на поверхности, сливают вместе с частью р-ра; к содержимому колбы добавляют 0,6 *г* талька и энергично встряхивают. Р-р профильтровывают до прозрачности. В мерную колбу (500 *мл*) отмеривают 50 *мл* 2 н. р-ра бихромата и добавляют 50 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 1). К охлажденной до 20—25° смеси добавляют 50 *мл* прозрачного фильтрата и ставят на 2 часа в темное место при 20—25°. По этой же методике ставят глухой опыт. Через 2 часа обе колбы доливают до метки дистил. водой; отбирают по 50 *мл* р-ров, добавляют по 2 *г* KJ, ставят на 20 мин. в темное место и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. р-ром тиосульфата. Предельная ошибка ±0,3% (относит.). Для определения содержания H_2O применяют установку Кьельдаля. Навеску исследуемого в-ва (содержащего 0,3—0,35 *г* воды) в 50 *мл* безводн. спирта (⩽ 0,1% воды) прибавляют по каплям в колбу с 6 *г* Mg_3N_2; образующийся аммиак проходит через холодильник в колбу с 22 *мл* 0,5 н. р-ра H_2SO_4. После окончания энергичной р-ции проводят нагревание колбы. При отгонке ²/₃ спирт. смеси р-цию считают законченной. Избыток H_2SO_4 оттитровывают 0,1 н. щелочью, в присутствии смешанного индикатора метилового красного — метиленовой сини. Аналогично проводят глухой опыт, но отгоняют все кол-во спирта. Предельная ошибка ±0,3% (относит.) Mg_3N_2 получают пропусканием азота, очищенного от кислорода и воды, над раскаленным мелко измельченным порошком металлич. магния. С. Корэ

72779. Лечебные травы в косметике. III. Белокопытник. Линдеман (Heilkräuter in der Kosmetic. III. Der Huflattich. Lindemann Günther), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 5, 139—140 (нем.)

Настои высушенных листьев *(Folia Farfarae)* и реже цветов *(Flores Farfarae)* белокопытника содержат S и применяются для лечебных и питательных масок лица. Экстракты добавляют в смеси для мытья волос и уничтожения перхоти, для очистки кожи, а также при функциональной недостаточности подкожных желез. Часть II, РЖХим, 1957, 42691. С. Кустова

72780. Новые силиконы для косметической промышленности. Керри, Джергл (New sillicones for the cosmetic industry. Currie C. C., Gergle R. C.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 3, 234—248; Amer. Perfumer and Arom., 1956, 68, № 3, 37—40 (англ.)

Описаны физ. свойства и хим. поведение трех типов органич. силиконов: жидкие диметилполисилоксаны, оба конца молекулы которых соединены с метилсалицилатом (o-$HO-C_6H_4COOCH_2-Si(CH_3)_2-O-$ $-[Si(CH_3)_2O-]_n-Si(CH_3)_2CH_2COOC_6H_4-OH$-$o$; $n \geqslant 0$, (I), эфиры жирных спиртов диметилполисилоксанов $(RO-[Si(CH_3)_2O]n-Si(CH_3)_2-OR$; R — октил, лаурил, стерил или бегенил; $n \geqslant 0$) (II) и этилен- или полиэтиленгликолевые эфиры диметилполисилоксанов $((CH_3)_3\ Si-O-(-CH_2-CH_2-O-)_n\ [-Si(CH_3)_2$-$O]n-Si(CH_3)_3$, $m \geqslant 1$ и $n \geqslant 0$ (III). Все они лучше сочетаются со стандартными косметич. ингредиентами, чем жидкие диметилполисилоксаны. I могут применяться в лосьонах от загара, II в губных помадах, а III, благодаря их необычайной растворимости, там, где это свойство может быть полезным. Г. Молдованская

72781. Комплекс алюминийхлороксилактат. Калиш (Aluminum chlorhydroxy lactate complex. Kalish Joseph), Drug and Cosm. Ind., 1956, 79, № 3, 318, 319, 417 (англ.)

Рекомендуется новый препарат против пота, содержащий комплекс $Na_3[Al_2(OH)_5Cl(CH_3CHOHCOO)_3]$ (I), изготовляемый в виде 40%-ного р-ра, содержащего (в %): Al_2O_3 8±0,3; Cl 2,8±0,1; Na 5,4±0,2, молочной к-ты 21±1,0; железа ⩽ 75 ч. на 1 млн.; As (в виде As_2O_3) ⩽ 2 ч. на 1 млн., тяжелых металлов (Pb) ⩽ 20 ч. на 1 млн. 10%-ный р-р I имеет pH 7,8; 20%-ный 8,2; 30%-ный 8,3; 40%-ный 8,5. I не пачкает белье, не раздражает кожи. Применяется в виде карандашей следующего состава: 1) 40%-ный р-р I 50 *г*, особо денатурированный спирт 42 *мл*, пропиленгликоль (II) 3 *г*, Na-стеарат 6 *г*; 2) 40%-ный р-р I 50 *г*, спирт 42 *мл*, II 3 *г*, NaOH 0,75 *г*, стеариновой к-ты 5,25 *г*, воды 2 *г*. Содержание Na-стеарата может колебаться в пределах 4—8%. Подобные составы ложатся тонким, быстро высыхающим слоем, не крошатся. Соотношение спирта к I имеет узкий предел; при большем содержании спирта р-р мутнеет, при меньшем выпадает I. Глицерин и пропиленгликоль можно применять в различных кол-вах, учитывая, что при очень большом кол-ве пленка плохо засыхает. Метод получения: 1) к водн. р-ру I при 60—65° и перемешивании медленно добавляют спирт и II, затем Na-стеарат и перемешивают до полного его растворения; 2) к р-ру I при 65—75° и перемешивании добавляют водн. р-р NaOH и затем спирт. р-р стеариновой к-ты. В эти смеси вводят отдушки, бактерицидные агенты. Е. Смольянинова

72782. Аммоний- или моноэтаноламинтиогликолят. Хейлингеттер (Ammonium- oder Monoäthanolaminthioglykolat. Heilingötter R.), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 4, 204, 207—208 (нем.; рез. англ., франц.)

Показана возможность применения моноэтаноламина вместо аммиака для приготовления р-ров, употребляемых при холодной завивке волос, и указано на

непригодность для этих целей триэтаноламина и р-ра NaOH. Л. Шулов

72783. **Антисептическое и бактерицидное действие эфирных масел лимона, бергамота и апельсина в кожных кремах и эмульсиях. Коккини, Ровести** (Potere antisettico e battericida delle essenze desesquideterpenate di limone, di bergamatto e di arancio in creme e latti eucutanei. Cocchini Aldo, Rovesti Paolo), Rev. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1956, **38**, № 11, 503—505 (итал.)

Испытывалось антисептич. и бактерицидное действие эфирных масел (ЭМ) лимона, бергамота и апельсина в кожных кремах и эмульсиях. К основе крема, состоящей (в %) из стеарата триэтаноламина 14, пергидросквалена 5, глицерина 10, лаурилсульфоната триэтаноламина 1 и воды 70, добавляют ЭМ в виде р-ра (1 : 3) в 70%-ном спирте, крем гомогенизируют. Испытание проводилось на стафилококках и различных штаммах *Escherichia coli*. 20 *мл* среды (мясной экстракт, бактериологич. пептон, хлористый натрий, дрожжевой автолизат и глюкоза (pH 6,8) и небольшое кол-во фенилтетразола, который окрашивает в винно-красный цвет зону развития бактерий) смешивают с кремом или эмульсией и помещают в чашку Петри, в центре которой вырезают цилиндр диам. 8 *мм*, куда вносят бактериальную суспензию ($\sim$10 млн. в 1 $см^3$). Чашку помещают в термостат на 24—48 час. при 37°. Для достижения бактериостатич. эффекта (in vitro) необходимы следующие конц-ии (в %) ЭМ (в креме и эмульсии соответственно): лимона, 0,93, 0,78; апельсина, 0,97, 0,82; бергамота, 1,31, 1,05. Для достижения антисептич. действия в кремах (с 15% липидов) необходима конц-ия ЭМ 0,08—0,09%, а для эмульсии ($\sim$5% липидов): 0,070—0,085%. Л. Фрейдкин

72784. **Природные кумарины и их фотодинамическая активность. Трабо** (Les coumarines naturelles et leur activité photodynaquo. Trabaud Lucien), Inds parfum., 1956, **11**, № 10, 369—370 (франц.)

Обзор работ, касающихся способности фурокумаринов (бергаптена, ангелицина и др.) при облучении солнцем вызывать дерматит как при нанесении на кожу, так и при введении внутрь. Указанные соединения содержатся в эфирном бергамотовом масле, экстрактах сельдерея, петрушки и др. Развитию дерматита способствует также присутствие хлорофилла, меди, витамина С. Е. Смольянинова

72785. **Определение дитиогликолевой кислоты в препаратах на базе тиогликолевой кислоты. Пезе** (Dosage de l'acide dithiodiglycolique dans les préparation à base d'acide thioglycolique. Pesez M.), Ann. falcific. et frandes, 1956, **49**, № 573—574, 403—407 (франц.)

Предложен метод определения кол-ва дитиогликолевой к-ты (I) в смеси с тиогликолевой к-той (II): 1) йодометрич. методом определяют II в смеси с I; 2) восстановлением амальгамой цинка смеси I и II, переводят I в II; 3) йодометрич. методом определяют в восстановленной смеси кол-во II и по разности между первым и вторым определением II, определяют содержание I. Подробно описаны как метод, так и приборы, применяемые в этом анализе. Нормой считается содержание I и II в кол-ве 2%. Е. Смольянинова

72786. **Аэрозоли в стеклянной таре при низком внутреннем давлении. Мина** (How glass aerosols give internally produced ultra-low pressure. Mina Francis A.), Canad. Packag., 1955, **8**, № 7, 132—135 (англ.)

Описаны опыты по добавлению в жидкие косметич. в-ва (одеколон, духи и др.) дихлортетрафторэтана, способствующего поступлению косметич. в-ва из тары в виде тонкого аэрозоля при значительно пониженных давлениях ($\sim$1 $кг/см^2$), что позволяет безопасно использовать стеклянную тару. Приведена методика опытов, конц-ии смесей и графики развивающихся внутренних давлений в зависимости от т-ры. Ю. Скорецкий

72787. **Стеклянные и пластмассовые контейнеры для аэрозолей. Ланн** (Glass and plastic aerosol containers. Lann Joseph S.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, **69**, № 1, 91—92, 94 (англ.)

Сравниваются преимущества контейнеров для аэрозолей стеклянных (как покрытых, так и не покрытых пластмассой), металлич. из пластмассы в отношении хрупкости, коррозии, разнообразии форм и объема, прозрачности, стоимости и т. д. Е. Смольянинова

72788. **Покрытие пластмассой флаконов для аэрозолей. Жерви** (Revêtements plastiques des flacons aérosols. Gervie A.), Parfums, cosmét., savons, 1956, № 121, 51 (франц.)

Указано, что хлористый поливинил в смеси с соответствующими пластификаторами и стабилизаторами является наилучшей пластмассой для покрытия флаконов для аэрозолей. Е. Смольянинова

72789 П. **Пропенилгуэтол и процесс его получения. Джофр** (Propenyl-Guaethol and process for making same. Joffre Stephen P.) [Shulton, Inc.]. Канадск. пат. 517423, 11.10.55

Из этилового эфира эвгенола при изомеризации и деметилировании получают, вероятно, 1-этокси-2-окси-4-пропенилбензол. В чистом виде, при перекристаллизации из спирта,— это белые блестящие прямоугольные кристаллы с т. пл. 86,5—87,5°, легко растворимые в спирте, нелетучих растительных маслах и пропиленгликоле и слабо растворимые в воде и придающие пищевым продуктам и напиткам аромат, напоминающий гелиотроп, ваниль и фиалку. В. Капников

72790 П. **Способ получения производных ланолина, растворимых в минеральных маслах для применения в косметике. Гриффин** (Verfahren zur Herstellung von mineralöllöslichen Lanolinerzeugnissen, insbesondere zur Verwendung in kosmetischen Präparaten. Griffin William Calvin) [Atlas Powder Co.]. Пат. ФРГ 946917, 09.08.56

Ланолин (I) при повышенной т-ре вводят в р-цию с полиоксиэтиленовым эфиром гексита (II, эфир) и олеиновой к-той (III) или сначала I этерифицируют полиоксиэтиленовым эфиром и затем полученный продукт переэтерифицируют III. В качестве II применяют смесь 2,9—9,7 ч. (7,25 ч.) окиси этилена (IV) и 1 ч. продажного сорбита (V), содержащего 0—20% (15%) воды. Отношение кол-ва II к I 0,75—2. III берут в стехиометрич. отношении к общему кол-ву OH-групп II и I. 943 ч. II, полученного прибавлением 480 ч. IV к 100 ч. 85%-ного водн. V и 1157 ч. продажного безводн. I перемешивают 3 часа в присутствии каталитич. кол-в NaOH при 270°. К 740 ч. полученного продукта прибавляют 660 ч. III, перемешивают 100 мин. при 250° и оставляют при этой т-ре 5 час. Кислотное число (КЧ) падает до постоянной величины $\sim$16. 25%-ный р-р полученного производного I при $\sim$20° прозрачен, при охлаждении мутнеет, но при нагревании до $\sim$20° становится опять прозрачным. В аппарат загружают 207 ч. II, полученного действием 725 ч. IV на 100 ч. 85%-ного водн. V, 182 ч. I и 311 ч. III с 2% активированного угля. Смесь перемешивают $\sim$11 час. в токе CO_2 при 255° до получения КЧ 10, затем фильтруют. 483 ч. II (получен р-цией 30 молей IV с 1 молем сухого V), 373 ч. I и 544 ч. III нагревают с 2% угля при 250° 5 час. 40 мин. (после чего КЧ равно 11)

XUM

и фильтруют. Указанные производные I сохраняют внешний вид и консистенцию I и растворимы в минер. маслах. Предлагаются для использования в косметич. препаратах, напр. средствах для завивки волос, и для фармацевтич. целей. В. Красева

72791 П. **Восстанавливающий лосьон для завивки волос.** Хефел (Reducing hair waving lotion. Haefele John W.) [The Procter & Gamble Co.]. Пат. США 2719813, 4.10.55

Патентуется эффективно действующий лосьон для завивки волос, не оказывающий какого-либо вредного влияния на волосы, даже при длительном контакте, состоящий в основном из водн. р-ра смеси водорастворимого нетретичного меркаптана (М) общей ф-лы HS — D — Q и водорастворимого нетретичного органич. дисульфида (ДС) общей ф-лы Q'D' — S — S — D'' — Q'', где Q, Q' и Q'' — —OH или —OR (R — незамещ. алкильная группа, содержащая 1—3 атома С); D, D' и D'' — алкиленовые радикалы, содержащие 2—6 атомов С и 0—4 функциональные группы (—OH, —SH или —OR). Кол-во М в р-ре 1—15 вес.%. Колич. соотношение ДС : М в р-ре составляло от 0,1 : 1 до 1,5 : 1; pH р-ра 8,5—9,5; р-р должен быть совершенно свободен от сульфита и органич. тиосульфата. Примеры: 1) 0,055 моля тиоглицерина (I) и 0,011 моля дитиодиглицерина (II) смешивают с водой и конц. NH_3 (28%) до получения 100 ч. р-ра с pH 9,3. Мол. соотношение ДС : М = 0,2 : 1. При испытаниях число завивки (ЧЗ) р-ра достигало миним. 5 при выдержке 7 мин., ЧЗ 8 получают после 58-мин. выдержки. Подобный р-р, содержащий ~ 0,555 моля I на 100 ч. р-ра и не содержащий II, при испытании на тех же образцах волос показал миним. ЧЗ 6 при выдержке 5 мин. и ЧЗ 8 при выдержке 14 мин.; 2) водно-аммиачный р-р с pH 9,3 содержит 5,9 ч. (0,055 моля) I, 4,7 ч. (0,022 моля) II на 100 ч. р-ра. Колич. соотношение ДС : М = 0,4 : 1. Миним. ЧЗ 6 при 7 мин. выдержки; ЧЗ 8 получено после 266 мин. выдержки; 3) водно-аммиачный р-р с pH 9,3 содержит 0,055 моля I и 0,033 моля II на 100 ч. р-ра. Колич. соотношение ДС : М = 0,6 : 1. Миним. ЧЗ — 6 после 60 мин. выдержки. М. Стребейко

72792 П. **Способ приготовления лака для ногтей.** Еллинек (Nagellack- bzw. Nagelemailfilm sowie Verfahren zur Herstellung desselben. Jellinek Guido) Пат. ФРГ 928728, 10.06.55

Лак готовится в виде тонких слоев гибкого в-ва (синтетич. смолы, натурального и искусств. каучука, каучуковой пасты). Примеры: 1) смесь состоит из 15 вес. ч. смешанных и винильных полимеров, 14 вес. ч. высокомолекулярного полиэфира, 1 вес. ч. стабилизирующего в-ва, 35 вес. ч. метилэтилкетона, 35 вес. ч. циклогексанона. Смесь готовят в виде пленок толщиной 0,03 *мм*, которые высушивают ИК-лучами при 120°. Для получения окрашенной пленки этой смеси добавляют 1% нерастворимого красного пигмента; 2) к 85 вес. ч. смеси добавляют 15 вес. ч. порошка Al; 3) смешивают 50 вес. ч. указанной смеси, 40 вес. ч. высокомолекулярного полиэфира, 10 вес. ч. бензоата диэтиленгликоля. Пленка готовится толщиной 0,01 *мм*. После высыхания на нее наносят клеящее в-во. Общая толщина пленки 0,04 *мм*. Изготовляют пленки толщиной 0,1 *мм*, состоящие из 4 слоев различной окраски: прозрачного, слегка красного, отражающего лучи, и слоя клеящего в-ва. А. Бугоркова

См. также: Исследование терпенов и их производных 71512, 71561—71563, 71731—71736. Растворимость составных частей мяты 71730. Получение бензальдегидов 71565. Методы определения тимола 71972; коричного альдегида 71977. Фенольные антиокислители 73058.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

72793. **Промышленность синтетического каучука в США.** Белькович А., Каучук и резина, 1957, № 1, 45—46

Краткая история и современное состояние пром-сти СК в США и сопоставление ее с произ-вом НК. В. Шерпшев

72794. **Реакции при полимеризации каучуков.** Имото (ゴムの重合反應. 井本稔), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 1, 31—36 (японск.)

Популярная статья о современных представлениях о механизме радикальной и ионной полимеризации. Ю. Ермаков

72795. **Советский полиизопреновый каучук СКИ, близкий по структуре и свойствам к натуральному каучуку.** Аниканова К. Ф., Бетц Г. Э., Жакова В. Г., Комская Н. Ф., Кармин Б. К., Присс Л. С., Резниковский М. М., Черникина Л. А., Штейн Е. Б., Каучук и резина, 1957, № 1, 4—14

Исследованы физ.-мех. и технологич. свойства полученного во ВНИИСК им. Лебедева советского полиизопренового каучука (СКИ), имеющего 98—100% *цис*-формы структуры 1—4. Исследованы рентгенограммы растянутых образцов СКИ, пластичность и восстанавливаемость пластикатов полученных в различных условиях (закрытый резиносмеситель, котел, вальцы), теплообразование и расход мощности на смешение и пластикацию, шприцуемость и каландруемость, кинетика вулканизации наполненных и бессажевых смесей, влияние на кинетику вулканизации и на свойства вулканизатов вулканизующей группы, и динамич. свойства вулканизатов. По всем этим свойствам резины из СКИ не уступают или отличаются лишь незначительно от резин из НК. Для СКИ характерна некоторая склонность к р-циям структурирования вследствие наличия структур 1—2 и 3—4, пониженная клейкость (аналогично другим СК), более резкое, чем у НК, снижение сопротивления разрыву с повышением т-ры испытания, меньшее, чем у НК сопротивление износу, особенно при высоких значениях работы трения. В. Кулезнев

72796. **Получение межполимеров натурального и синтетических каучуков при холодной пластикации.** Анжир, Уотсон (Production of natural rubber-synthetic rubber interpolymers by cold mastication. Angier D. J., Watson W. F.), Trans. and Proc. Instn. Rubber Ind., 1957, 33, № 1, 22—32 (англ.)

НК экстрагировали горячим ацетоном; бутадиен-акрилнитрильные сополимеры (АН) с содержанием нитрила акриловой к-ты 39% (Хайкар 1001), 35% (Кринак) и 22% (Паракрил), а также неопрен WRT — горячим метанолом; изотактич. полибутадиен (ИП) — холодным ацетоном; GR-S — осаждением из бзл. р-ра наименее растворимой фракции (41%), образующей гель при холодной пластикации. Пластикацию проводили в улиточном мастикаторе при т-ре <30° в среде N_2. Исследовали межполимеризацию в системах: НК — неопрен; НК — АН; НК — GR-S, НК — ИП, GR-S — неопрен. Во всех случаях при пластикации растет кол-во геля, содержащего оба компонента, и уменьшается степень его набухания. В системе НК — АН содержание геля растет также с увеличением кол-ва АН в исходной смеси; с увеличением времени пластикации возрастает содержание НК в геле. В золь-фракции содержится как межполимер, так и свободные каучуки, что доказано селективным

осаждением ацетоном и петр. эфиром; содержание межполимера в золь-фракции растет с удлинением времени пластикации и увеличением НК в исходной смеси. Продукты пластикации на воздухе и в N_2 системы НК — неопрен вулканизовали MgO. Вулканизаты с удовлетворительным внешним видом и ограниченной степенью набухания получаются лишь после пластикации в N_2. Вследствие стабильности геля, не переходящего в р-р при стоянии последнего под вакуумом до 24 суток, наличие геля можно объяснить наличием хим. поперечных связей, а не запутанностью молекул.

В. Кулезнев

72797. Инфракрасная спектроскопия как средство исследования каучука. Гофман (Die Ultrarotspektroskopie als Hilfsmittel der Kautschukforschung. Hofmann G.), Plaste und Kautschuk, 1957, **4**, № 2, 56—59 (нем.)

Обзор применения ИК-спектроскопии для изучения полимеризации, структуры эластомеров, вулканизации, старения и анализа вулканизатов. Библ. 29 назв.

И. Туторский

72798. Кинетические теории эластичности каучука. I. Эластичность нитевидных макромолекул. Хайм (Teorile cinetice ale elasticităţii cauciucului. I. Elasticitatea macromoleculelor filiforme. Haim E.), Rev. chim., 1957, **8**, № 3, 171—177 (рум.; рез. русск., нем.)

Изложение теории Куна. Д. С.

72799. Определение масла и стабилизатора в масляных каучуках. Прем, Ларчар, Троммер, Клайбурн (The determination of oil and stabilizer in oil-masterbatched polymers. Prem Dorothy C., Larchar T. B., Sr, Trommer N. S., Cliborn R. M.), Rubber World, 1957, **135**, № 5, 714—720, 722 (англ.)

Определение содержания масла и стабилизатора в масляных каучуках производят на основе измерения коэф. поглощения р-ров при разных длинах волн. Исследовали каучук GR-S-X723 с добавкой одного из следующих масел: Sundex-53, SPX-97, Philrich 5, Califlux TT, Dutrex 20 и в качестве стабилизаторов BLE-25 (продукт р-ции дифениламина и ацетона) и фенил-β-нафтиламина в р-ре метилциклогексан: абс. сп. = = 85 : 15. Определяли коэф. поглощения при длинах волн 275 и 288 $m\mu$. Конц-ии масла и стабилизатора находятся из ур-ний: $A = K_x bc_x + K_y bc_y$ и $A^1 = K_x^1 bc_x + K_y^1 bc_y$, где: A и A^1 — величины поглощения при длинах волн λ и λ', K и K^1 — соответствующие коэф. поглощения, b — длина пути светового луча, c_x и c_y — конц-ии компонентов x и y. K_x и K_y находят заранее по стандартным р-рам для разных длин волн. Измерения проводились на спектрофотометре Бекмана, точность определения масла в пределах 1%, BLE-25 0,1%, точность определения фенил-β-нафтиламина ниже (лишь 25 из 60 определений дали ошибку ~ 0,1%), однако вполне допустима для ряда производственных определений. Приведенный метод простой и достаточно быстрый, особенно при наличии готовых стандартных р-ров.

В. Кулезнев

72800. Исследование резины и порошкообразных ингредиентов путем диффракции рентгеновских лучей. (I). Прямой количественный анализ соотношения ингредиентов в каучуке. Хагино, Хирата, Йокояма, Хасидзумэ (ゴム—粉體系のX線的研究。第1報。ゴムに配合された粉體混合比の直接定量法. 萩野友治, 平田好顯, 横山崇, 橋詰源藏), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 12, 1033—1040, 1108 (японск.; рез. англ.)

Рентгенографически определялось отношение мела, основного карбоната Mg или сажи к ZnO в резине. Из-за неравномерности смешения, ориентации игольчатых кристаллов ZnO или ее частичного разложения при вулканизации (отношение $CaCO_3/ZnO$ в процессе вулканизации увеличивается) стандартное отклонение одного определения составляет ±10%. Метод неприменим для определения отношения порошкообразных ингредиентов в резине, но может быть использован для оценки степени смешения порошкообразных ингредиентов или р-ций ZnO при вулканизации.

И. Туторский

72801. Действие окислов металлов как активаторов вулканизации. Фельдштейн М., Орловский П., Догадкин Б., Каучук и резина, 1957, № 1, 22—31

В ненаполненных смесях из стержневого Na-бутадиенового каучука (I) с каптаксом окислы металлов увеличивают эффект вулканизации (по кинетике изменения модуля). По возрастанию эффективности действия окислы располагаются в ряд: CaO < ZnO < < MgO. В смесях из I MgO и $Ca(OH)_2$ не влияют, ZnO — сильно замедляет скорость увеличения модуля при вулканизации. В смесях из бесстержневого каучука с каптаксом, альтаксом или сульфенамидом БТ ZnO уменьшает скорость присоединения S и замедляет процесс структурирования. В смесях с тиурамом ZnO активирует вулканизацию как в случае I, так и бесстержневого каучука. Замедляющее действие ZnO на процесс вулканизации проявляется только при высоком содержании щелочи в каучуке (свыше 0,6%) и объясняется образованием при вулканизации ZnS, который исключает часть S от участия в р-циях структурирования. Окислы металлов практически не влияют на кинетику вулканизации в случае полуактивных саж (С) (печной и форсуночной) и сильно активируют вулканизацию в случае активной канальной С, для которой наиболее эффективно применение ZnO. В смесях из СКС-30А с комбинацией альтакс-дифенилгуанидин или с сульфенамидом БТ $Ca(OH)_2$, по увеличению скорости присоединения S и возрастания модуля, превосходит ZnO. Печная С не влияет на характер действия окислов металлов. В не наполненных и наполненных печной С смесях с тиурамом $Ca(OH)_2$ является более сильным активатором, чем ZnO. В смесях с канальной С ZnO более активна, чем $Ca(OH)_2$, что объясняется взаимодействием последнего с кислородсодержащими функциональными группами канальной С. Большая активность $Ca(OH)_2$ в смесях из СКС-30А связана с его самостоятельным структурирующим действием и увеличением скорости присоединения S (в смесях без ускорителя). Замена в брекерной смеси из I ZnO на MgO приводит к увеличению выносливости при многократных деформациях примерно вдвое и к снижению склонности смесей к преждевременной вулканизации. MgO по сравнению с ZnO обеспечивает замедленную кинетику вулканизации в начале процесса, что приводит к увеличению прочности связи между слоями и увеличению ходимости покрышек.

И. Туторский

72802. Сравнение некоторых ускорителей по отношению к преждевременной вулканизации. Нисимото, Йосикава (二, 三の促進剤に於けるスコーチの比較. 西本秀雄, 吉川勝郎), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 1, 17—21, 78 (японск.; рез. англ.)

С помощью пластометра Вильямса определяли склонность смесей к преждевременной вулканизации при нагревании по Гиру. Зависимость пластичности от времени нагревания выражается прямой линией с перегибом. По положению точки перегиба определяется время подвулканизации смесей. И. Туторский

72803. Озоностойкость резин при естественном и ускоренном озонном старении. Лундберг, Вакка, Бигс (Resistance of rubber compounds to out-

door and accelerated ozone attack. Lundberg C. V., Vacca G. N., Biggs B. S.), Rubber World, 1957, **135**, № 5, 699—713 (англ.)

Подвергались естественному старению свернутые петлей образцы резин из бутадиенстирольного (БС), натурального (НК), нитрильного (Н), хлоропренового (ХК) и бутилкаучука (БК) в различные времена в местностях Маррей Хилл (МХ), (Нью-Джерси) и Лос-Анжелос (ЛА) (Калифорния) — 18 месяцев и в Юма (Ю) (Аризона) — 15 месяцев, а также ускоренному старению в озонных камерах: при 49° (I) и 43° (II) при 25 ч. O_3 на 10^8 ч. воздуха и при 38° (III) при 50 ч. O_3 на 10^8 ч. воздуха, в течение 7 и 28 дней (Учитывались только видимые невооруженным глазом характерные трещины от действия O_3). Всего при этом исследовано 167 рецептов смесей из БС, 17 из НК, 16 из Н, 60 из БК, 9 из ХК, содержащих различные кол-ва защитных восков, антиоксидантов и антиозонантов, (напр., N, N′-диоктилпарафенилендиамин, 6-этокси-1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолин и др.), а также БС, высоко- и низкотемпературной полимеризации и масляные БС и БК, с непредельностью 1; 2; 2,5; 3%. Образцы БС, подвергавшиеся естественному старению, начиная с лета 1954 г., обнаружили одинаковый процент растрескивания в ЛА и Ю, и значительно меньший в МХ. Образцы, испытанные с ноября, дали одинаковый процент растрескивания в ЛА и МХ и по-видимому сравнялись бы по озоностойкости с образцами в Ю при увеличении времени экспозиции. Озонное растрескивание при I резче выражено, чем при II; при I и III — примерно одинаково. Чем дольше хранились образцы перед началом испытаний (до 6 месяцев), тем больше они растрескивались. При II имеет место хорошая корреляция с образцами, хранившимися 6 месяцев и испытанными в ЛА и МХ. При I и III наблюдаются завышенные результаты. ХК НК и Н дают хорошую корреляцию данных по естественному и ускоренному старению. ХК защищенный воском (не парафиновым) не растрескивается при обоих видах старения. Плохую озоностойкость дают НК и Н. У БК с 1 и 2% непредельности данные естественного и ускоренного старения хуже коррелируют, чем для БК с непредельностью 2,5 и 3%; у первых защита от растрескивания обеспечивается комбинацией воска и антиозонанта, у вторых также и одним воском. БС, содержащие 6—8 ч. воска, достаточно озоностойки при естественном старении. Антиоксиданты, вводимые в кол-ве большем чем обычно, не дают положительного эффекта, последний достигается лишь одновременным введением воска. Антиозонанты резко повышают озоностойкость, особенно при соотношениях антиозонант : воск = 1 : 5 или 2 : 3. По-видимому, это самый надежный способ повышения озоностойкости БС. В. Кулезнев

72804. Течение в пластометре Вильямса. Ригби (Flow in the Williams plastometer. Rigbi Z.), Rubber J., 1957. **132**, № 12, 366—367 (англ.)

Одну половину смеси 100 ч. пластицированного НК, 20 ч. темного фактиса и 10 ч. TiO_2 окрашивают голубым судановым красителем и из окрашенной и неокрашенной смеси приготовляют кружки 2 *мм* толщиной. Накладывая их поочередно друг на друга, получают цилиндр высотой 14 *мм*, который сжимают на пластометре Вильямса. Продольный разрез и фотографии верха и низа цилиндра после деформации дают картину течения в различных его слоях. Течение в деформируемом образце практически одинаково при прокладывании между плитами пластометра и цилиндром наждачной бумаги, целлофана, талькированного целлофана или обильной присыпки тальком, и резко отличается в случае целлофана, обработанного силиконовой эмульсией для смазки пресс-форм. При этом имеет место неравномерное покрытие поверхности целлофана смазкой и усиленное течение на смазанных местах. В. Кулезнев

См. также: Хлор- и циклокаучуки 72948; произ-во СК 72807. Неопрен 72948. Хлорированный бутилкаучук 72907. Полиуретановые каучуки 72856. 72857. Светорассеяние в р-рах НК 71833. Бутадиенстирольные сополимеры как усилители каучука 72809. Белые усилители бутадиенстирольного каучука 73375. Губчатая резина 72880, 72882.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

72805. Прогресс в области пластмасс. Райли (Progress in plastics. Riley Malcolm W.), Mater. and Methods, 1956, **43**, № 6, 112—118 (англ.)

Обзор развития технологии произ-ва пластмасс (полиэтилена, полистирола, полиамидов, фторопластов, эпоксидных смол, полиизоцианатов, полиорганосилоксанов, аллиловых пластиков, стеклопластиков, слоистых асбопластов, пенопластов) за 1954—1955 гг. Кратко описаны новые виды испытаний пластмасс и вновь разработанные стандарты, а также охарактеризованы предназначенные для работы под давлением в 140 *ати* сосуды из стеклотекстолита на основе полиэфирных смол, современные сотовые конструкции, подшипники из найлона и терилена, трубы из различных типов термопластов и термореактивных пластиков. Л. Песин

72806. Промышленность пластмасс в Японии. Иноуэ (Pokroky makromolekulární chemie a průmyslu plastických hmot v Japonsku. Inoue Ryozo), Chem. průmysl, 1956, 6, № 7, 283—287 (чешск.)

Японская пром-сть пластмасс в 1954 г. выпустила 28 290 *т* мочевинных смол (преимущественно для лаков и пропитки бумаги), 605 *т* меламиновых смол (в основном для лаков и клеев), 10509 *т* фенольных смол, 3430 *т* алкидных смол, 98,6 *т* полиорганосилоксанов, 12 050 *т* поливинилацетата (75% переработаны в поливиниловый спирт для синтетич. волокна, водостойкость которому придается прогревом до 200°, с последующим частичным ацетилированием), 18 812 *т* поливинилхлорида, 1992 *т* поливинилиденхлорида, ∼ 5000 *т* поликапролактама, небольшое кол-во акрилонитрила (для синтетич. волокна), пластификаторов выпущено: дибутилфталата — 2809 *т* и диоктилфталата 3595 *т*. Отмечено, что в лабор. условиях синтезирован полиметилметакрилат, обладающий эластичностью каучук (в качестве инициатора применен комплекс $Mn^{3+}(COOH)_2$, ведутся работы по получению волокон из мочевинных смол. Л. Песин

72807. Успехи в области производства пластмасс. Пуч (Recientes progresos en la industria de los plásticos. Puig Ignacio), Goma, 1956, **4**, № 42, 11—14 (исп.)

Обзор по переработке фенопластов и эластомеров в изделия, изготовлению тары для жидкостей из полиэтилена, усовершенствованию произ-ва «плексигласа», по развитию выпуска политетрафторэтилена и эпоксидных смол, применению ионитов в терапии для снижения кислотности желудочного сока, замене цветных металлов пластмассами, разработке синтетич. дубителей для кожи на основе меламиновых смол, разработке смолы «Hostacoll C», развитию произ-ва синтетич. каучука в Англии, созданию нового химстойкого термопласта «C.F.2», способного работать в интер-

вале т-р от —15 до 230°, а также пластика, пригодного для защиты от атомной радиации (рецептуры не указаны). Л. Песин

72808. **Новое в области пластмасс. Пуч** (Novedades en materia de plásticos. Puig Ignacio), Goma, 1956, 4, № 40, 9—11 (исп.)

Кратко рассмотрены фенопласты, политетрафторэтилен, эпоксидные смолы, модифицированные мочевино-, меламино- и фенолформальдегидными смолами, полиамиды «супер-найлон», «Durethan HK», полиэфиры на на основе адипиновой к-ты и гликолей, повышенной реакционной способности, поливинилхлоридные пластики и др. Л. Песин

72809. **Некоторые тенденции в промышленности пластмасс. Джонс** (Some recent trends in plastics. Jones Maldwyn), Austral. Plastics, 1956, 12, № 129, 13 (англ.)

В ассортименте выпускаемых пластмасс непрерывно растет уд. вес термопластов; в Англии за 1945 г. произ-во последних составляло 25% к общей продукции пластмасс, в настоящее время 65—70%. Среди термопластов на первом месте по объему продукции находятся поливинилхлоридные пластики. Расширяется ассортимент полиамидов и полиэтилена высокого и низкого давления. Большое развитие получают сополимеры бутадиена со стиролом (усилитель резины) и сополимеры бутадиена с метилметакрилатом (для водн. красок и покрытия бумаги). Увеличивается выпуск силиконов, фторопластов и териленовой пленки. Л. Песин

72810. **Химические исследования с помощью атомных лучей.**— (Chemical research with atomic rays.—), Manufact. Chemist, 1956, 27, № 5, 179—182 (англ.)

Описана лаборатория, открытая в апреле 1956 г. фирмой Monsanto Chemicals Ltd в Великобритании, для изучения влияния γ-облучения на пластики, а также влияния облучения на скорость хим. р-ции; отмечено, что в лаборатории возможна работа также с малыми источниками β-облучения. Описаны преимущества облучения (большой выход продукции на единицу γ-излучения, поглощенного системой; продукт обладает некоторыми спец. свойствами; получается материал, который не может быть получен нормальными способами). Облучение применяется, в частности, для проведения р-ций алкилирования, галогенирования, окисления и изомеризации. Описана также хим., физ. и технологич. лаборатории. С. Шишкин

72811. **Лаборатории по применению пластмасс. Ярсли** (Technical services laboratory for plastics. Yarsley V. E.), Times Rev. Ind., 1956, 11, № 113, 62 (англ.)

В связи с ростом ассортимента пластмасс и чрезвычайным разнообразием областей применения, их ведущие предприятия организовали спец. лаборатории по применению пластмасс, где потребителей знакомят с выпускаемой продукцией и методами использования. Этой же цели служат и спец. выставочные стенды (в Бирмингаме) где, в частности, экспонировано применение эпоксидных смол (I) в пром-сти и демонстрируются методы повышения износостойкости штампов из I. Л. Песин

72812. **Прогресс в автомобилестроении и пластмассы на выставке в Турине в 1956 г.** (Progresso automobilistico e materie plastiche al salone di Torino 1956.—), Materie plast., 1956, 22, № 6, 511—519 (итал.)

Отмечено расширение применения пластмасс в новых моделях автомашин. Среди экспонатов был многоместный автобус, несущий кузов которого целиком выполнен из стеклотекстолита на основе полиэфирных смол. Л. Песин

72813. **Покрытие металлических поверхностей пластмассами. Шульц** (Metallbeschichtung mit Kunststoffen. Schulz G.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, 22, № 6, 178—182 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Рассмотрены методы покрытия металлич. поверхностей пластмассами с помощью: 1) паст (пластифицированного поливинилхлорида, расплавов простых эфиров целлюлозы и др.), 2) газопламенного напыления или вихревого спекания порошкообразных полимеров (полиэтилена, полиамидов, политрифторхлорэтилена и др.), 3) пленочных, листовых или плиточных пластиков (жесткого поливинилхлоридного пластика, различных пенопластов, меламиновых слоистых пластиков, полиэтилена низкого давления, поливинилхлоридного пластиката и др.). Л. Песин

72814. **Применение пластмасс в строительстве. Фулон** (Kunststoffe in der Baupraxis. Foulon A.), Österr. Plastic-Rundschau, 1956, № 3—4, 31—33 (нем.)

Описано применение в строительной технике пластмасс на основе полиэфирных смол, полистирола, полиэтилена, поливинилхлорида, фторопластов и полиорганосилоксанов. Л. Песин

72815. **Шестерни из пластмасс. Тобеньяс** (Engranajes con materiales plásticos. Tobeñas Angel), Rev. industr. y fabril, 1956, 11, № 112, 34—49 (исп.)

Приведены основные типы пластмасс, применяемые для изготовления бесшумных шестерен (Ш), техника изготовления Ш из пластмасс, эксплуатация Ш и примеры расчетов Ш. Л. Песин

72816. **Детали из высококачественных пластмасс для управляемых снарядов и самолетных радиолокационных систем. Крофут, Келлер** (High-quality plastics components for guided missile and airborne radar systems. Crofut W., Keller L. B.), Plastics Technol., 1956, 2, № 4, 237—245 (англ.)

Рассмотрены свойства пластмасс, применяемых для изготовления деталей управляемых снарядов и самолетных радиолокационных систем: аллиловых смол (I), наполненных волокном орлон; I, наполненных асбестом; I, наполненных стекловолокном; фенопластов (Ф) с минер. наполнителем; Ф, наполненных стекловолокном, текстильными обрезками, древесной мукой, обрезками полиамидных тканей; полиэфирных смол, наполненных стекловолокном; меламиновых пластиков с минер. наполнителем. Описаны методы переработки этих пластмасс в изделия. Л. Песин

72817. **Применение пластмасс для производства упаковочных материалов. Байер** (Über Kunststoff-Folien in der Verpackungsindustrie. Bayer C.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 15, 447—448 (нем.)

Для упаковки пищевых продуктов, косметич. и других бытовых товаров применяют пленки из целлофана, поливинилхлорида, полиэтилена, полиамида, ацетилцеллюлозы, полиэтилентерефталата. Описаны качества наиболее употребляемых видов пленок с учетом их спец. назначения. Для склеивания пленок, наряду с казеином и растительными клеями, широко применяют клеи на основе искусств. смол. С. Свердлов

72818. **Упаковка из пластмасс. Мейер** (Plastemballasje. Meyer Fred H.), Tidsskr. hermetikind., 1956, 42, № 8, 321—324 (норв.)

Обзор свойств и применения упаковочных материалов на основе полиэтилена низкого и высокого давления, полистирола, полиамидов, ацетилцеллюлозы, полиэтилентерефталата, поливинилиденхлорида и жесткого поливинилхлоридного пластика. Л. Песин

72819. **Промышленное сырье для высокомолекулярных соединений. Ямамото** (合成高分子工業原料論. 山本爲親), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 2, 2—6 (японск.)

72820. **Высокополимеры. Часть 2. Систематический обзор. Лёйкс** (Die hochpolymeren Werkstoffe. 2. Teil: Systematische Übersicht (Fortsetzung). Leuchs

XUM

Ottmar), Kunststoffe, 1955, 45, № 11, 511—519 (нем.)

Приведено продолжение обзорной таблицы (РЖХим, 1957, 42742), содержащей данные о составе, строении, отверждающих реагентах и торговых наименованиях высокополимеров: полиамидов и полиуретанов, альдегидных смол (фенольных, мочевинных, меламиновых, анилиновых, ксилольных), прочих органич. высокополимерах (полиангидридах, полииминоэфирах, полиалкилполисульфидах, фенолацетиленовых смол, производных аллилового спирта), полуорганич. высокополимерах (силикалях, силиконах, полиэфирах кремневой к-ты), неорганич. высокополимерах (полифосфорнитрилхлорид). Дан алфавитный указатель хим. и торговых наименований чистых и смешанных полимеров. Приведена таблица по системе классификации высокополимерных в-в с применением указанных выше понятий. С. Шишкин

72821. **Приготовление универсального индикатора для определения концентрации водородных ионов в смолах. Сорокина Н. Е.,** Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 1, 8

72822. **Синтетические полимеры и их применение. Шербюлье** (Polymères synthétiques et leurs emplois. Cherbuliez E.), Bull. Inst. nat. génévois, 1956, 58, 270—275 (франц.)

Приведен обзор строения, свойств и современных методов синтеза полимеров и сополимеров, в том числе блок- и привитых сополимеров. Л. Песин

72823. **Синтетические полимеры, применяемые в радио и телевидении. Кобаяси** (ラジオ. テレビに使われる合成高分子材料. 小林久雄), 高分子化學, Кобунси, 1957, 6, № 58, 34—36 (японск.)

Описано применение полистирола, сополимеров стирола, фторопластов, полиэтилена и др. для изготовления деталей радиоаппаратов и телевизоров. В. Иоффе

72824. **Полистирол, его производство и применение. Фаррис** (Styrene-its processes and uses. Farris Phodes N.), Yale Scient. Mag., 1956, 30, № 8, 35—36, 38, 41 (англ.)

Приведены история развития методов получения стирола (I), методов полимеризации I, свойств и применения основных типов полимеров и сополимеров I, выпускаемых пром-стью: высокопрочного полистирола (II), теплостойкого II, химстойкого II, полистирольного пенопласта, наполненного полистирольного пластика, изделий из полистирольных пластиков. Л. Песин

72825. **Полиэтилен. Яргшторф, Керкпатрик** (Polyethylene — past and future —. Jargstorff G. W., Kirkpatrick G. F.), SPE. Journal, 1956, 12, № 6, 25—27 (англ.)

Описано развитие произ-ва полиэтилена (I) с 1944 по 1960 гг. Отмечено, что в 1960 г. произ-во I достигнет 270 000 *т* (из которых ~ 1/3 пленочного). В настоящее время изготовляется I высокого давления, с плотностью 0,918, содержанием кристаллич. фазы (СКФ) 49%, I высокого давления с плотностью 0,928, СКФ 56% и I низкого давления с плотностью 0,945, СКФ 66%, I с СКФ 0% плотностью 0,84, с СКФ 100% и плотностью 1,00. Л. Песин

72826. **Полиэтилен. Кренцель Б. А., Локтев С. М.,** Природа, 1956, № 10, 14—22

Кратко описаны история полиэтилена (I), методы получения I высокого и низкого давления, рассмотрено строение обоих типов I, описаны свойства их, методы переработки и области применения. Л. Песин

72827. **Полиэтилен. Кинг** (Polyethylene assumes new roles. King C. Judson), Yale Scient. Mag., 1956, 30, № 8, 44—46, 49—50, 52 (англ.)

Приведено сравнение различных методов полимеризации этилена и свойств продукта полимеризации низкого и высокого давления. Описан метод повышения теплостойкости полиэтилена с помощью атомной радиации. Л. Песин

72828. **Новая промышленная марка полиэтилена. Ярсли** (New grade of polythene introduced. Yarsley V. E.), Times Rev. Ind., 1956, 10, № 111, 84 (англ.)

Приведена характеристика полиэтилена Alkathene H. D. (I), выпускаемого по видоизмененному методу (полимеризация этилена под высоким давлением, без катализатора). I имеет коэф. (число) текучести в ~30 раз меньше (0,7 вместо 20), чем обычная марка полиэтилена Alkathene 20 (II), предел прочности при разрыве 181—224 *кГ/см*^{2} (в зависимости от скорости нагружения) против 98—112 *кГ/см*^{2} и удлинение при разрыве 180—380% против 450—500% для II. Л. Песин

72829. **«Хай-факс» — новый полимер этилена. Хиннер** (Hi-fax, a new ethylene polymer. Hinner Elmer), Plastics Technol., 1956, 2, № 6, 388-389 (англ.)

Приведена характеристика «хай-факса» — высокомолекулярного полиэтилена (ВП) с пределом прочности на разрыв 4200 *кГ/см*^{2}. ВП перерабатывают теми же методами, как и обычный полиэтилен. Применяют ВП для получения пленок, листового материала, кабельной изоляции, труб и др. Л. Песин

72830. **Искусственные воски на основе полиэтилена. Хельфер** (Kunstwachse auf Polyaethylenbasis. Helfer F.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 15, 328 (нем.)

Синтетические полиэтиленовые воска с т. пл. 90—106° применяют в качестве автомобильных и мебельных политур, в произ-ве лаков, восковой бумаги и др. Л. Песин

72831. **О действии радиоактивного облучения на высокополимеры. Крёнерт** (Über die Wirkung radioaktiver Strahlung auf Hochpolymere. Krönert H.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 8, 169—172, 184 (нем.)

Обзор. Рассмотрено образование трехмерной структуры путем поперечной сшивки линейных молекул полиэтилена и полистирола, деструкции цепей полимеров, а также каталитич. действия облучения на полимеризацию мономерных соединений. Библ. 22 назв. Л. Песин

72832. **Новый пластик, получаемый с помощью облучения. Старр** (Neuer Kunststoff durch Bestrahlung. Starr Chauncey), Österr. Plastic-Rundschau, 1956, № 3—4, 30—31 (нем.)

Описаны облучение полиэтилена и свойства облученного полиэтилена. Рассмотрены техно-экономич. соображения об использовании атомных реакторов в качестве источника радиации. Л. Песин

72833. **Окрашивание полиэтилена пигментом.—** (ポリエチレン. カラーチップ), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. (Jypan), 1956, 29, № 12, 1090 (японск.)

Отмечено, что добавление мелко размельченных пигментов при загрузке полиэтилена в литьевую машину является весьма эффективным способом для получения однородной окраски полиэтилена. В. Иоффе

72834. **Контроль качества полиэтиленовых труб. Контроль размера и веса труб. Сэнно** (ポリエチレン管の品質管理. 寸法および重量の管理. 千野武司), 第六回品質管理シンポジウム報文集, Дайроккай хинсицу канри симподзиуму хабунсю. 6th Sympos. Quality Control., Tokyo, 1956, 156—162 (японск.)

Описаны методы определения и подсчета среднего диаметра, толщины и веса полиэтиленовых труб. В. Иоффе

72835. **Применение полиэтилена. Кит** (The story of polythene in use. Keith D. G.), Hardware J., 1956, 71, № 3, 20, 38 (англ.)

Дан краткий обзор применения полиэтиленовых пластиков в электротехнике и кабельной пром-сти, в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов, для автомашин, гидроизоляции под бетоном и др. Л. Песин

72836. **Применение полиэтилена для крыш. Стелла** (Il polietilene nelle coperture degli edifici. Stella G.), Materie plast., 1956, **22**, № 7, 573—578 (итал.)

Приведена характеристика полиэтилена и описаны конструкции полиэтиленовых кровельных покрытий. Л. Песин

72837. **Применение полиэтилена в упаковочной технике. Оль** (Polyäthylen auf dem Verpackungssektor. Ohl Fritz), Verpackungsrundschau, 1956, **7**, № 6, 304, 306, 310—311 (нем.)

Обзор применения полиэтилена низкого давления для изготовления тары и упаковочной пленки. Л. Песин

72838. **Жесткий поливинилхлоридный пластик, как конструкционный материал в химической аппаратуре. Часть 1, 2. Мотрам, Ливер** (Unplasticized P. V. C. as a constructional material in chemical engineering. Part 1, 2. Mottram S., Lever D. A.), Industr. Chemist, 1957, **33**, № 384, 62—67; № 385, 123—128 (англ.)

1. Обзор свойств различных марок поливинилхлоридных смол «Geon», жестких поливинилхлоридных пластиков (ПП), спецификаций листовых материалов и труб из ПП.

2. Показана стойкость жесткого ПП к ~300 р-рителям, к-там и основаниям при 20 и 60°. Описана технология изготовления ПП и приемы переработки их в изделия (шприцевание, каландрование, литье под давлением). Л. Песин

72839. **Переработка непластифицированного поливинилхлорида на червячных прессах и литьевых машинах. Кёниг** (Das Verarbeiten von weichmacherfreiem Polyvinylchlorid auf Schneckenpressen und Spritzgußmaschinen. König H.), VDI-Zeitschrift, 1956, **98**, № 20, 1045—1050 (нем.)

Рассмотрены вопросы получения эмульсионного и суспензионного поливинилхлорида, их свойства, подготовка (гранулирование, смешивание, пластификация) перед переработкой, произ-во труб на червячных прессах с машинами для калибровки труб и отвода их, произ-во пленок на червячных прессах методом выдувания, произ-во пустотелых изделий (флаконов) и произ-во деталей на литьевых машинах и методом трансферного прессования. Е. Хургин

72840. **Причины дефектов на изделиях из виниловых пластмасс. Ректор** (Causes of fish-eyes in vinyl articles. Rector Marion R.), Plastics Technol., 1956, **2**, № 6, 390—393 (англ.)

Рассмотрены причины дефектов на поверхности изделий из поливинилхлоридных пластиков и указаны меры их предотвращения. Л. Песин

72841. **Новые пути получения поливинилхлоридных паст. Хугоссон** (Neue Wege zur Herstellung von PVC-Pasten. Hugosson T.), Kunststoffe, 1956, **46**, № 7, 341—344 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для получения поливинилхлоридных паст низкой вязкости и с повышенной стабильностью при хранении рекомендовано применять смеси поливинилхлорида (I) разной степени дисперсности, напр. с содержанием 90% зерен диам. ~5 μ (А) и с содержанием 90% зерен размером 10—70 μ (Б) в соотношении А : Б = 60 : 40. У паст на такой смеси с соотношением диоктилфталат : I = 60 : 100, 70 : 100 и 80 : 100 вязкости 20 000, 9000 и 4000 *спуаз*; у паст на одном А вязкости соответственно > 60 000, 25 000 и 10 000 *спуаз*, на одном Б соответственно > 60 000, > 30 000, и > 25 000 *спуаз*. Л. Песин

72842. **Смолы цитель и тефлон, как материалы для подшипников. Часть I, II. Чини, Хапполдт, Суэйн** (Zytel and teflon resins as bearing materials.— Part I, II. Cheney A. J., Jr, Happoldt W. B., Swayne K. G.), Plastics Technol., 1956, **2**, № 4, 221—225, 230; № 5, 314—319, 323 (англ.)

I. Описаны свойства политетрафторэтилена (I) и полиамида «цитель» (II). На графиках показано влияние т-ры на модуль упругости при изгибе наполненного I; холодной текучести I; деформации при постоянной нагрузке и разных т-рах; величины коэф. трения в зависимости от нагрузки; изменения внутренних размеров подшипников из II, погруженных в воду, а также работающих в атмосфере 50%-ной влажности, по времени; влияние т-ры на модуль упругости II и деформацию II при постоянных нагрузках по времени, холодной текучести. II по времени действия нагрузки. Приведены таблицы влияния скорости вращения и смазки на коэф. трения I, наполненного и ненаполненного, изменения размеров подшипников из II в зависимости от т-ры.

II. Описаны основные свойства II, коэф. трения с разными смазками, в зависимости от скорости вращения, нагрузки, т-ры и других факторов. Л. Песин

72843. **Метакриловые смолы. Инагаки** (メタクリル樹脂. 稲垣英吉), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, **7**, № 7, 44—46 (японск.)

Рассмотрено развитие произ-ва полиметилметакрилатов в Японии. Указаны основные области применения и описаны их физ.-мех. электрич. и хим. свойства. В. Иоффе

72844. **Деградация поверхности полиметилметакрилата. Лангтон** (The surface degradation of perspex by ultrasonic radiation. Langton N. H.), Plastics, 1956, **21**, № 225, 118—120 (англ.)

Изучали деградацию поверхности полиметилметакрилата (I) под действием ультразвуковой радиации от ВЧ-генератора мощностью 600 *вт* с преобразователем из кристалла кварца, обеспечивающим частоту 1 млн. *гц*. Преобразователь помещали в сосуд с водой, пластинку I размером 30 × 20 × 9,5 *мм* располагали в воде на расстоянии 10 *см* от поверхности кварца, а сзади пластинки I под углом к ней помещали большое часовое стекло. Напряжение в преобразователе во время опытов поддерживалось 2000 *в* и общая отдаваемая мощность составляла 72 *вт* или 4,97 *вт/см*², общая энергия, падающая на пластинку I, составляла 29,0 *дж/сек* или 6,94 *кал/сек*. Эффект воздействия ультразвуковой энергии на поверхность I наблюдали электронным микроскопом при увеличении до 21 000 раз. При этом исследовали исходный I и материал, подвергавшийся облучению в течение 1; 2,5; 5; 10; 20 и 30 мин. Для исследования поверхности I в электронном микроскопе с образцов получали реплики вакуумным распылением атомов металла на поверхности I. При этом толщина металлич. пленки составляла несколько сот ангстрем. Все облученные образцы претерпели изменения поверхности. Для того чтобы определить, какие изменения вызваны непосредственно облучением и какие нагреванием поверхности за счет ультразвуковой энергии, т-ру поверхности образцов во время облучения измеряли термопарой. Было установлено, что т-ра поднималась до 150°. Найдено также, что в проведенных опытах I поглощал ~27% падавшей энергии или 1,3 *вт/см*². Предполагается, что эрозия поверхности I вызвана ультразвуковой кавитацией, однако образование игольчатой структуры объясняется преимущественно термич. воздействием. Некоторое влияние на изменение

XUM

поверхности могло оказать также наличие в I мономера и пластификатора. С. Шишкин

72845. **Полиэфирные смолы. Симада** (ポリエステル樹脂. 嶋田吉英), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 7, 41—43 (японск.)

Рассмотрены перспективы развития произ-ва ненасыщ. полиэфирных смол в Японии и описаны основные физ.-мех. свойства их. В. Иоффе

72846. **Эпоксидные смолы. Ламаньер** (Les résines «Epikote». Lamagnere M.), Atomes, 1956, 11, № 124, 245—247 (франц.)

Обзор методов получения, отверждения и применения эпоксидных смол. Л. Песин

72847. **Скорости полимеризации смесей ненасыщенных полиэфирных смол с различными катализаторами и их значение для практики. Мальта, Дамен** (Polymerisationsgeschwindigkeiten von Mischungen ungesättigter Polyesterharze mit verschiedenen Katalysatoren und ihre Bedeutung für die Praxis. Maltha P., Damen L.), Kunststoffe, 1956, 46, № 7, 324—325 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Применено ур-ние Берндсона и Турунена (выражающее зависимость между скоростью полимеризации ненасыщ. полиэфирных смол и активностью и конц-ией катализатора) к процессу полимеризации (желатинизации) полиэфирной смолы в присутствии перекисных катализаторов. Исследовали действие перекисей бензоила, циклогексанона, метилэтилкетона, лауроила, 2,4-дихлорбензоила в кол-вах от 0,125 до 1%. Полученные данные не дают возможности сделать достаточно обоснованные выводы из проведенных наблюдений. С. Шишкин

72848. **Некоторые свойства терилена. Хаяси** (テリレンの二, 三性質. 林壽雄), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. (Japan), 1956, 29, № 12, 1089—1090 (японск.)

Привелены графики термостойкости и химстойкости терилена. В. Иоффе

72849. **Формование полиэфирных смол с предварительным перемешиванием. Часть II. Моринага** (ポリエステル樹脂のプリミックス成形法. その二. 森永浩之), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 8, 38—43 (японск.)

Обзор. Рассмотрен метод формования полиэфирных смол с предварительным перемешиванием. Применение этого метода в ряде случаев оказывается более эффективным по сравнению с такими способами формования эфирных смол, как пропитка и др. В. Иоффе

72850. **Применение эпоксидных смол и клеев на их основе в точной механике и оптике. Мас** (Anwendung von Epoxydgießß- und Klebharzen in Feinmechanik und Optik. Maasz K.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 6, 130—132 (нем.)

Рассмотрены возможности применения эпоксидных смол и клеев на их основе в некоторых областях точной механики и оптики. Приведено описание примеров их применения. В. Гринблат

72851. **Современные вопросы изготовления инструмента из пластмасс. Сокол** (Recent developments and current problems in plastic tooling. Sokol Benjamin), Plastics Technol., 1956, 2, № 6, 394—399, 402 (англ.)

Из эпоксидных смол (I) в настоящее время изготовляют различные штампы и приспособления для обработки металла; в ряде случаев применяют I, армированные стекловолокном, что увеличивает их предел прочности при растяжении и сжатии на 70%. Для получения отливок повышенной термостойкости рекомендуется применять в качестве отвердителя *м*-фенилендиамин или диангидрид пиромеллитовой к-ты. Для некоторых видов инструмента в качестве наполнителя применяют тонкодисперсный карбид кремния. Удаления отвержденных I с металлич. инструмента возможно механич., термич. (длительное нагревание при 121—149°) и хим. методами (выдержка 7 суток в среде $CHCl_3$ или CH_2Cl_2). Л. Песин

72852. **Достижения в области химстойких пластмасс. Юркевич** (Osiągnięcia techniki polskiej w dziedzinie tworzyw chemoodpornych. Jurkiewicz Józef), Mater. budowl., 1956, 11, № 7, 210—211 (польск.)

В ПНР разработана кислото- и щелочестойкая масса на основе фенольных смол резольного типа, модифицированных дихлоргидрином глицерина, а также бензиловым спиртом. Л. Песин

72853. **Найлон. Окамото** (ナイロン. 岡本二三雄), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 7, 53—55 (японск.)

Описаны история развития найлона, перспективы его произ-ва в Японии и области применения. Отмечено, что в 1957 г. будет производиться 61 *т* в сутки. Ким Хван

72854. **Механические свойства и применение найлона. Цурута** (ナイロンの機械的性質と應用. 鶴田英正), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 3, 47—56 (японск.)

Описаны история развития найлона, его свойства и области применения. Ким Хван

72855. **Применение пластмасс для изготовления искусственных сухожилий. Иино** (人工腱への應用. 飯野三郎), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 11, 8—11 (японск.)

Описаны применение и свойства полиамидов. В. Иоффе

72856. **Свойства и применение полиуретановых пластиков. Паркс** (Polyurethane plastics properties and uses are reviewed. Parks Lloyd E.), S.P.E. Journal, 1956, 12, № 4, 58—59 (англ.)

Кратко охарактеризованы диизоцианаты, применяемые для получения полиуретановых пластиков, и дан обзор свойств и применения полиизоцианатных пенопластов, лаков, клеев, полиизоцианатных эластомеров «Vulcollan» и «Multrathane». Л. Песин

72857. **Изготовление, свойства и применение изоцианатных продуктов. Кенлайн, Хершбек** (Preparation, properties, and applications of isocyanate products. Kenline W. E., Hirscheck R. D.), Plastics Technol., 1956, 2, № 3, 168—174, 178—179 (англ.)

Описаны получение жестких и гибких пенопластов, каучуков, лаков, клеящих в-в и пластмасс на основе изоцианатов, а также процессы взаимодействия диизоцианатов с полиэфирами. Приведены состав и торговые наименования различных полиизоцианатов и полиэфиров, физ.-мех. и электрич. свойства жестких полиизоцианатных пенопластов. Рассмотрена зависимость свойств пенопластов от кислотного числа полиэфира и содержания в нем влаги, свойства полиуретановых каучуков и зависимость механич. показателей от состава каучуков, а также свойства лаков и клеящих в-в (преимущественно по материалам германской практики). Приведено сравнение физ.-мех. свойств полиуретановых пластмасс, найлона и поликапролактама. Рассмотрен вопрос токсичности изоцианатных продуктов. С. Шишкин

72858. **Применение полиуретанов. Ивакура** (ポリウレタンの應用について. 岩倉義男), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 2, 9—16 (японск.)

Рассмотрены химизм р-ции образования полиуретанов (I), сырье, применяемое для изготовления I и области применения I (подушки, коврики и другие, лаковые покрытия и I клеевые композиции). В. Иоффе

72859. **Химия и применение полиорганосилоксанов. Фишер** (The chemistry and applications of the silicones. Fisher H. A.), Chem. Prod., 1957, 20, № 4, 143—146 (англ.)

Краткий популярный обзор по химии кремнийорганич. полимеров. Описано применение полиорганосилоксанов для различных косметич. кремов и полировальных составов (приведены типичные рецептуры). А. Казакова

72860. **Полиорганосилоксаны. Крейн** (Things are happening in silicones. Krane William C.), Canad. Packag., 1957, 10, № 1, 79—81, 98 (англ.)

Популярная статья о применении полиорганосилоксанов для придания водоотталкивающих свойств упаковочным материалам и стеклянной посуде и их использовании в качестве антипенных присадок. А. Казакова

72861. **Способы гидролиза этилсиликата. Эмблем** (Methods for the hydrolysis of ethyl silicate. Emblem H. G.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 384, 55—58 (англ.)

Гидролизованный тетраэтоксисилан (I) и поликремневые эфиры применяют для изготовления форм для прецизионного литья и в произ-ве огнеупоров. Для правильного ведения процесса гидролиза следует соблюдать нужные соотношения между I, р-рителем и водой и тщательно дозировать катализатор (р-р HCl). Для гидролиза применяют обычно конденсированный I (содержание SiO_2 40—43% уд. в. 1,05—1,07 при 20°, кислотность в пересчете на HCl 0,1%), который гидролизуют по одно- или двухстадийному методу с использованием в качестве р-рителя денатурированного спирта (уд. в. 0,819—0,823 при 15,5°, содержание воды 6—7 об. %) или азеотропа изопропилового спирта с водой. По рекомендуемому методу 1600 *мл* I вводят в смесь (в *мл*) 840 спирта, 100 воды и 6 1 н. HCl при перемешивании. Через 24 часа р-р готов к использованию. Он стабилен в течение 2—3 недель, однако при хранении его вязкость постепенно увеличивается. Для ускорения желатинизации в гидролизат вводят р-р 320 *мл* водн. NH_3 (уд. в. 0,88) в 4800 *мл* воды в кол-ве нескольких *мл* на 100 *мл* гидролизата. По другой методике 14 *л* I смешивают с 5,8 *л* спирта и 2,15 *л* воды, вводят 18 *мл* конц. HCl (уд. в. 1,18) и сразу после максим. повышения т-ры вводят еще 11 *л* I. Гидролизат может храниться в течение 5 недель. В качестве щел. катализаторов при гидролизе I можно использовать алифатич. или гетероциклич. амины, однако желатинизация в этом случае наступает очень быстро и процесс следует регулировать кол-вом воды, взятой для гидролиза, и введением разбавителей. А. Казакова

72862. **Упаковка из ацетилцеллюлозы. Кларк** (New packaging concepts with cellulose acetate. Clarke D. P.), Canad. Plast., 1956, June, 96—100 (англ.)

Описаны свойства, методы переработки в пленку, нанесение на бумагу ацетилцеллюлозных пластиков, а также изготовление из них коробок. Л. Песин

72863. **Свойства и применение труб из ацетобутирата целлюлозы. Мейер, Скогин** (Properties and applications of butyrate pipe. Meyer L. W., Scogin R. J.), Plastics Technol., 1956, 2, № 6, 382—387, 402 (англ.)

Описаны состав и свойства пластмасс на основе ацетобутирата целлюлозы (I), методы изготовления труб и фитингов, монтаж трубопроводов и применение труб из I на нефтепромыслах, в газовой пром-сти, в ирригации и в спринклерных системах, в качестве изоляции для проводов и кабелей, для внутренней обкладки металлич. труб и др. Л. Песин

72864. **Новые пластмассы. Левер** (Les materiaux nouveaux en matieres plastiques. Levert Adrien), Ind. text., 1956, № 837, 578—580 (франц.)

Приведена характеристика основных современных типов фибры и описано их применение, в том числе электроизоляционной марки в качестве дугогасящего материала. Л. Песин

72865. **Наполнители для пластмасс. Вагхе** (Fillers for plastics. Waghe B. P.), Bombay Technologist., 1955—1956, 6, March 47—51 (англ.)

Приведены требования к наполнителям (Н) для пластмасс и кратко описаны свойства органич. Н (древесная мука, мука из ореховой скорлупы, нарезанные ткани, бумажная пульпа, лигнин, графит) и неорганич. Н (асбест, кизельгур, слюда, мел, барит, гипс, окись цинка и др.). Приведены также Н, применяемые для произ-ва слоистых пластиков (бумага и различные ткани — асбестовая ткань, стеклоткань). Описано применение различных Н в зависимости от характера и свойств смол фенол-, мочевино-, меламиноформальдегидных, фурфурольных, аллиловых, полиэфирных, кремнийорганич., битумов, лаков и др.). С. Иофе

72866. **Стабилизаторы для поливинилхлорида. Феррарис** (Gli stabilizzanti per resiné clorovinilìche. Ferraris E.), Materie plast., 1956, 22, № 8, 675—680 (итал.)

Рассмотрены стабилизирующие свойства, пигментирующие действие и токсичность солей Mg, Zn, Cd, Hg, B, Si, Ti, Zr, Th и Ce на поливинилхлорид. Л. Песин

72867. **Непрерывное получение прессматериалов на шнекмашинах. Хессен** (Kontinuierliche Herstellung von Preßmassen nach dem Düsenmischverfahren. Hessen R.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 7, 146—147 (нем.)

Описаны методы произ-ва (вальцевание с периодич. загрузкой, вальцевание непрерывное, обработка в смесителях, обработка в шнекмашинах) прессматериалов. Приведены недостатки первых трех методов и принцип переработки прессовочной смеси в шнекмашине. Кратко описаны шнекмашина и преимущества обработки в шнекмашинах в сравнении с другими методами. Приведена схема заводской установки для непрерывного произ-ва прессматериалов. Е. Хургин

72868. **Переработка пластмасс. Хаята** (プラスチックの成型加工について. 早田重成), 化學工業, Kagaku kogё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 7, 69—72 (японск.)

Краткий обзор основных методов переработки пластмасс (прессование, литье под давлением, непрерывное выдавливание, формование методом выдувания, каландрование, нанесение покрытий путем напыления и др.). Библ. 25 назв. В. Иоффе

72869. **Производство жестких листовых термопластов. Браун** (Production of rigid thermoplastic sheets. Brown Edward C.), Plastics Technol., 1956, 2, № 4, 226—230 (англ.)

Приведены свойства термопластов (ацетилцеллюлозных, ацетобутиратцеллюлозных, метилметакрилатных, жестких поливинилхлоридных, модифицированных полистирольных, полиэтиленовых), применяемых для произ-ва листовых материалов. Дано описание технологии получения листового материала на основе модифицированного высокопрочного полистирола «плио-туф» методом каландрования и методом непрерывного выдавливания. Л. Песин

72870. **Шприцевание пластмасс. Факторы, определяющие условия шприцевания. Такасима** (射出成型. その成型條件をきめるもの. 高原直一), プラス

XUM

チックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 8, 18—25 (японск.)

Рассмотрены текучесть термопластич. материалов, влияние текучести, т-ры цилиндра, мундштука, металлич. прессформы, литьевого материала, а также длительность цикла и другие факторы, определяющие условия. шприцевания. В. Иоффе

72871. Прогресс в переработке термореактивных прессматериалов. Борро (Advances in thermoset molding. Borro E. F.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 9, 145—146, 148, 150, 152, 154—155 (англ.)

Описаны приемы сокращения длительности цикла прессования термореактивных пластиков (применение предварительного подогрева, применение материалов с миним. пластичностью, усовершенствование прессового оборудования). Л. Песин

72872. Формование жестких листовых термопластов. Давенпорт (Forming of rigid thermoplastic sheet. Davenport Robert C.), Plastics Technol., 1956, 2, № 4, 232—236, 245 (англ.)

Дан критич. обзор материалов и конструкций форм, применяемых при переработке в изделия листовых термопластов, а также описаны используемые на практике методы формования листовых термопластов. Л. Песин

72873. Исследование старения слоистых материалов. Карлье (Contribution aux essais de vieillissement des matériaux stratifiés Carlier J.), Rev. électr. et méc., 1956, 22, № 104, 12—17 (франц.)

Приведены результаты исследования старения (по измерению прочности на сжатие и срез) путем длительной термообработки (4000 час. при 120, 140 и 160°) фенольного гетинакса, фенольного и меламинового асботекстолита, фенольного и меламинового стеклотекстолита. Отмечено, что у слоистых пластиков, армированных тканью из минер. волокна, даже после 4000 час. прогрева при 160° величины прочности практически не изменяются. Л. Песин

72874. Применение асбеста для армирования пластиков. Розато (Asbestos reinforcement for plastics laminates. Rosato D. V.), S. P. E., JournaL., 1956, 12, № 8, 24—27, 51 (англ.)

Описаны различные виды (волокно, войлок, бумага и др.) асбеста (А), применяемые для произ-ва асбопластиков (АП). Бумага из А легко сочетается со всеми стандартными смолами, применяемыми для произ-ва пластиков. Добавка стекловолокна к бумаге из А повышает ее способность впитывать смолу. При нагревании А из него удаляется кристаллизационная вода, которая полностью уходит при 770°; поэтому при определении содержания смолы в АП необходимо учитывать потерю веса с кристаллизационной водой. Подвергавшиеся кратковременному (от нескольких секунд до нескольких минут) действию т-ры до 2005° АП сохраняли еще прочность и жесткость. Физ.-мех. свойства АП зависят в значительной степени от типа формуемого изделия, давления при прессовании и соотношения А и смолы. Приведены данные о свойствах АП из асбовойлока и асбобумаги с различными смолами (фенольными, полиэфирными, кремнийорганическими). С. Иоффе

72875. «Стеклотекстит И» — слоистый стеклопластик на основе эпоксидных смол. Шефранка (Sklotextit U skleneý laminát na bázi epoxydových živic. Sefranka Milan), Elektrotechn. obzor, 1956, 45, № 7, 356—359 (словацк.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Разработан в Чехословакии стеклотекстолит «стеклотекстит U» (I) на основе эпоксидной смолы с пределом прочности (*кГ/см²*) при разрыве 2800, при изгибе 4000—6000, при сжатии по направлению слоев 2500, перпендикулярно слоям 5000, уд. ударная вязкость 100—200 *кГ·см/см²*. После 1000 час. выдержки при 180° I сохраняет исходные величины прочности при изгибе и уд. ударную вязкость, тогда как у стеклотекстолита на основе фенольных смол (II) при такой термич. обработке эти показатели понижаются на 90—100%; при —60° у I прочность при изгибе и уд. ударная вязкость, примерно, такие же, как при 20°. I превосходит II по всем показателям, кроме химстойкости, которая у II выше: за 100 час. действия 15%-ной H_2SO_4 при 50° потери веса I составляет ~ 3,5%, у II в этих условиях потери веса отсутствуют, при действии трикрезола на I в течение 100 час. при 50° материал полностью разрушается. Л. Песин

72876. Непрерывное инжектирование смолы при формовании стеклопластиков. Рис (Continuous resin injection for glass fibre moulding. Rees J.), Brit. Plast., 1956, 29, № 8, 294—296 (англ.)

Инжекционная установка состоит из двух отдельных сосудов, в одном из которых находится смола с ускорителем, в другом — с катализатором; при соответствующем повороте стопорных кранов воздух подается в первый сосуд и выжимает смолу в форму, предварительно наполненную стекловолокном (СВ). Для обеспечения хорошей адгезии смолы к СВ предварительно пропускается сухой воздух в промежутки между двумя половинами формы для удаления влаги. В целях ускорения полимеризации в форму заделываются нагревательные элементы. До нанесения на СВ смолы с ускорителем промывают СВ смолой с катализатором, благодаря чему одновременно удаляются пузырьки воздуха, заключенные между волокнами. Описана подготовка форм, обеспечивающая хорошую поверхность изделия и легкое отставание его от формы. Приведена схема установки для непрерывного поточного произ-ва крупногабаритных изделий из стеклопластиков. С. Иофе

72877. Ящики для хранения пищевых продуктов в транспортных самолетах, изготовленные из стеклопластиков на основе эпоксидных смол. Толберт (Reinforced epoxy in airline tray carriers. Talbert Norbert E.), Plastics Technol., 1956, 2, № 2, 101—104 (англ.)

Описаны применение ящиков и подносов из стеклопластиков и преимущества их (облегчение веса, легкость ремонта, большая механич. прочность, удобны с санитарной точки зрения) по сравнению с металлич. ящиками, применяемыми для хранения пищевых продуктов. Описаны особенности технологии изготовления этих изделий и отдельных их деталей (стенки, дверцы, теплоизоляционные прокладки и др.). Отмечено, что стеклопластики могут успешно применяться для изготовления прессформ; такая форма, установленная на 90-*т* прессе, не показала никаких признаков износа после прессования более 2500 изделий из нержавеющей стали толщиной 0,5 *мм*. С. Иофе

72878. Полиэтиленовые слоистые материалы. Часть 1. Целлофан с полиэтиленовым покрытием. Аикава (ポリエチレンラミネート.その1. ポリエチレンコーテッドセロファン.相川澄衛), プスラチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 8, 31—37 (японск.)

Подробно описаны физ.-мех. свойства полиэтилена, полиэтиленовых и поливинилхлоридных пленок, а также целлофановых пленок с полиэтиленовым покрытием (торговая марка «Policel»). Покрытые полиэтиленом целлофановые пленки превосходят по физ.-мех. свойствам полиэтиленовую и целлофановую пленки. В. Иоффе

72879. Пенопласты. Роскин (From jets to jewels. Raskin Betty Lou), Chem. and Engng News, 1956, 34, № 21, 2492—2498 (англ.)

Отмечен быстрый рост произ-ва пенопластов (П) и

расширение областей их применения. П обладают малой плотностью и однородной пористой или ячеистой структурой, применяются для упаковки, фильтрации, для амортизационных прокладок, строительных конструкций, плавучих средств, тепло-, звуко- и электроизоляции, для изготовления игрушек, украшений и т. д. В самолетостроении П применяются как демпфирующие материалы, для герметизации электронного оборудования, как облицовочные материалы, для обтекателей антенн, для дымовых фильтров, упрочняющих прокладок и т. д. П могут быть гибкими, полужесткими и жесткими, с открытыми или закрытыми порами, и иметь плотность от 1,6 *кг/м*^{3} до 960 *кг/м*^{3}. П изготовляются почти из всех типов термореактивных смол и термопластов, в том числе из ацетилцеллюлозы, эпоксидов, фенопластов, полиэтилена, полистирола, полиуретанов, силиконов, мочевинных и поливиниловых смол. Большой интерес представляют П, образующиеся при нагревании пластика в форме с увеличением объема до 30-кратного. С. Шишкин

72880. **Пенопласты. Сравнение пенопластов. Херш** (Plastic foams — their relationship and competitive picture. Hirsh Joseph J.), Plastics Technol., 1956, **2**, № 6, 377—381, 389 (англ.)

Описаны методы получения и дана характеристика свойств пенопластов, изготовленных на основе ацетилцеллюлозы, полиуретанов, полиэтилена, полистирола, силиконовых, эпоксидных, фенольных и виниловых смол, а также на основе каучука. Дана сравнительная оценка выгодности промышленного получения пенопластов различного состава. С. Каменская

72881. **Поливинилхлоридные пенопласты. Аллен** (Vinyl foam. Allen Henry E.), Plastics Technol., 1956, **2**, № 5, 306—311 (англ.)

Рассмотрены развитие технологии получения поливинилхлоридных пенопластов и перспективы расширения их произ-ва к 1960 г. Указаны свойства и области применения (изготовление протезов лица и конечностей, упаковочного материала, щеток, ремней, покрытий и т. д.) пенопластов. С. Каменская

72882. **Усовершенствования в производстве виниловых пенопластов. Шуэнк** (Progressive improvements in vinylfoam. Schwencke Edmund H.), Plastics Technol., 1956, **2**, № 2, 94 (англ.)

Отмечены преимущества виниловых пенопластов (П) по сравнению с пеноматериалами, изготовленными на основе каучуковых латексов. Указаны возможности организации непрерывного метода получения П, а также получения гофрированных, слоистых и комбинированных материалов с пленками разных виниловых полимеров и с тканями. П успешно отверждаются ВЧ-токами, что позволяет снизить стоимость и сократить время изготовления. Произ-во П требует меньших капиталовложений и имеет меньше отходов по сравнению с получением пеноматериалов из каучука. С. Каменская

72883. **Пенопласты, получаемые вспениванием под атмосферным давлением.—** (Vinyl foams made by atmospheric-pressure method.—), Plastics Technol., 1956, **2**, № 4, 246—247 (англ.)

Кратко описана технология произ-ва мягких поливинилхлоридных пенопластов из пластизолей вспениванием под атмосферным давлением с помощью CO_2 или хим. вспенивателей. Л. Песин

72884. **Поливинилхлоридный пенопласт с сообщающимися и закрытыми порами, изготовленный вспениванием под атмосферным давлением. Кинг** (Open air unicellular polyvinyl chloride foam made atmospherically. King Foam), Plastics Ind., 1956, **14**, № 5, 29—31 (англ.)

Описаны методы получения поливинилхлоридного пенопласта из пластизоля, содержащего газообразователь BL-353, нагреваемого до 100° с последующей желатинизацией при 177°. Приведена характеристика полученного пенопласта. Л. Песин

72885. **Применение пластмасс для изготовления моделей внутренних органов. Некоторые опыты по изучению почек. Такахата, Кудо, Фурухата** (内臓模型(モルトプレン)への應用. 腎の動脈走向に關する二, 三の體驗. 高畑倉彦, 工藤規雄, 古畑北雄), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 11, 34—45 (японск.)

Обзор работ по изучению применения пенопластов из полиуретанов («Мольтопрена») для почек. Библ. 60 назв. В. Иоффе

72886. **Состояние производства ионитов в США и некоторые тенденции его развития. Пашков А. Б., Салдадзе К. М.**, Хим. пром-сть, 1956, № 6, 371—376

Обзор состояния произ-ва ионитов в США, типов выпускаемых катионитов и анионитов; рассмотрены основные тенденции в развитии их произ-ва и синтеза. Библ. 48 назв. Л. Песин

72887. **Иониты. Харати** (Schimbători de ioni. Harati Isabella), Rev. chim., 1956, **7**, № 6, 343—348 (рум.; рез. русск., нем.)

Обзор. Рассмотрены история развития, механизм ионообмена, структура ионообменивающих в-в, методы получения синтетич. смол (ионитов) и их применение. Л. Песин

72888. **Синтез ионитов. Де-Кат** (Synthesis of jon exchange resins. De Cat A.), Ind. chim. belge, 1956, **21**, № 5, 457—476 (англ.; рез. франц., флам., нем.)

Обзор работ по синтезу катионитов и анионитов, преимущественно за 1953—1955 гг. Библ. 72 назв. Л. Песин

72889. **Классификация клеев, приготовленных на основе синтетических смол, и области их применения. Кавагути** (プラスチックス接着剤の種類と應用. 川口寅之輔), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 12, 1—5 (японск.)

Приведена классификация клеев, исходя из основы, на которой они изготовлены (полимеризационных или конденсационных смол). Описано применение клеев для изготовления фанеры, древесных слоистых пластиков, в мебельной пром-сти, в строительстве и для изготовления упаковочных материалов (коробок, ящиков и др.). В. Иоффе

72890. **О природе процесса склеивания. Долль** (Über die Natur des Klebevorganges. Doll H.), Allgem. Papier-Rundschau, 1956, № 14, 770—774 (нем.)

Обзор современных взглядов на механизм склеивания. Библ. 19 назв. Л. Песин

72891. **Применение синтетических клеев для склеивания древесины. Любберт** (Neue Holztechnik durch synthetische Leime. Lübbert Wolfgang), Chem. Ind., 1956, **8**, № 4, 147—148 (нем.)

Отмечено, что 12% всех производимых в ФРГ синтетич. смол применяется для изготовления клея. Наибольшее распространение получили клеи на основе карбамидных смол, а также фенолформальдегидных смол. Описаны методы склеивания и указано, что меламиновые клеи особенно пригодны для поверхностных склеиваний вследствие исключительной стойкости их к теплу и хим. воздействиям. Г. Брахман

72892. **Некоторые химические аспекты мочевиноформальдегидных клеев для древесины. Росс** (Some chemical aspects of urea-formaldehyde wood adhesives. Ross J. A.), Trans. and J .Plast. Inst., 1956, **24**, № 57, 278—292 (англ.)

ХИМ

Обзор. Рассмотрены история развития мочевиноформальдегидных смол (I), сырье, применяемое для произ-ва I, в частности новый вид конц. р-ра формальдегида, выпускаемого пром-стью под маркой «УФ-концентрат 85» и содержащего 61% формальдегида и 24% мочевины. Рассмотрены процессы, протекающие при мочевиноформальдегидной конденсации. Приведены усилители, отвердители и наполнители, применяемые в произ-ве I, а также в-ва (в частности, фуриловый спирт, полимеризующийся в условиях отверждения I), предотвращающие растрескивание клеевых швов повышенной толщины из I. Библ. 57 назв. Л. Песин

72893. **Влажность в склейке фанерного шпона. Перри** (Moisture content in gluing plywood. Perry Thomas D.), Veneers and Plywood, 1956, **50**, № 6, 14, 32—36 (англ.)

Указано, что при горячем прессовании фанерного шпона, проклеенного мочевинными или фенольными смолами, подсушки перед прессованием не требуется; при холодном прессовании фанерного шпона, пропитанного мочевинными смолами, в большинстве случаев также подсушка не нужна, при пользовании растительными или казеиновыми клеями, в особенности, когда толщина шпона 1,25 *мм*, подсушка целесообразна. Л. Песин

72894. **Применение эмульсий смол в качестве клеев для гофрированного картона. Вуд** (Resin emulsions for corrugating adhesives. Wood Leonard), Fibre Containers, 1956, **41**, № 7, 62 (англ.)

Приведены техно-экономич. соображения о целесообразности применения поливинилацетатных эмульсий и других термопластов вместо крахмальных и силикатных клеев. Л. Песин

72895. **Влияние температуры и скорости движения воздуха на сушку пленки перхлорвинилового клея. Верник Б. Ш., Богданов Н. А.,** Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1957, сб. 8, 233—234

Для установления зависимости продолжительности сушки перхлорвинилового клея, широко применяемого в технологии обуви, от т-ры и скорости движения окружающего воздуха исследованы следующие режимы сушки: т-ра воздуха 18; 30; 40°, скорость воздуха 0; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 *м/сек*. При этом выявилось, что с увеличением т-ры и скорости движения окружающего воздуха время сушки значительно сокращается. Так, при скорости воздуха 0 *м/сек* и т-ре 18, 30, 40° продолжительность сушки в минутах соответственно была 26, 19, 14, а для 1,0 *м/сек* — 10, 6, 3 мин. На основании проведенных исследований рекомендовано проводить сушку клеевых пленок в производственных условиях при скорости движения воздуха не ниже 1 *м/сек* и т-рах, допустимых для того или иного клея. Приведена схема установки для сушки клея. Н. Левкина

72896. **Пластмассы, в качестве изоляционных материалов в электротехнике. Часть 1, 2, 3. Тидеман** (Plaste oder organische Kunststoffe als Isolierstoffe der Elektrotechnik. 1., 2., 3. Teil. Tiedemann Werner), Radio und Fernschen, 1956, **5**, № 11, 324—326; № 13, 387—390; № 14, 424—427 (нем.)

1. Рассмотрены общие вопросы строения органич. соединений и влияние строения высокомолекулярных соединений на их свойства, в том числе рассмотрены высокополимеры с нитевидными или цепными молекулами, с разветвленными и с сетчатыми молекулами. Приведены понятия о термопластах и термореактивных пластиках. В качестве простейшего примера синтеза термопластов приводится способ получения винидура (поливинилхлорида). Описаны свойства и области применения непластифицированного поливинилхлорида, поливинилхлоридного пластиката, перхлорвиниловых смол и волокнистых материалов.

2. Рассмотрены типы пластмасс, применяемых в качестве электроизоляционных материалов в электротехнике: полистирол, поливинилкарбазол, полиэтилен, полиизобутилен, акриловые смолы, полиамиды, эпоксидные смолы.

3. Рассмотрены фенопласты, аминопласты (в том числе мочевиноформальдегидные, дециандиамидные, меламиновые) ненасыщенные полиэфирные смолы, производные целлюлозы, силиконы (силиконовые масла, смолы, каучуки). Описаны хим. состав, физ.-мех. свойства, методы переработки и основные области применения пластмасс. С. Шишкин

72897. **Материалы, применяемые в радио- и электронной технике. Сообщение 4. Пластмассы.**— (Materials used in radio and electronic engineering. A survey by the technical committee of the institution. 4. Plastics.—), J. Brit. Instn Radio Engrs, 1956, **16**, № 5. 283—294 (англ.)

Даны таблицы диэлектрич. и физ.-мех. свойств термореактивных пластиков (фенол-, мочевино- и мел. аминоформальдегидных смол с различными наполнителями) и термопластов (ацетилцеллюлозы, поливинилхлорида, полиэтилена, полистирола, полиамидов, политетрафторэтилена, полиметилметакрилата, анилиноформальдегидных смол). Указаны фирмы различных стран, производящие отдельные типы пластмасс. Приведены выписки из британских стандартов и спецификации на ряд пластмасс с указанием ассортимента и основных требований к этим пластмассам. Библ. 72 назв. Сообщение 3 см. РЖХим, 1957, 8992. С. Шишкин

72898. **Литая изоляция на основе эпоксидной смолы. Андрианов К. А., Юкина Л. Н., Ковальская А. В., Рокицкая М. С.,** Вестн. электропром-сти, 1956, № 11, 47—53

Разработана литая изоляция (ЛИ), состоящая из эпоксидной смолы (мол. в. 400—500, содержание эпоксидных групп 12—14%, т-ра каплепадения по Убеллоде 32—42°, содержание летучих 0,5%), полиэфира 220, наполнителя (кварцевая мука или пылевидный кварц) и отвердителя (смеси фталевого и малеинового ангидридов) с тангенсом угла диэлектрич. потерь при 20° —0,01—0,03, при 80° —0,06—0,08, уд. объемным сопротивлением (*ом.см*) при 20° —10^{14}—10^{15}, при 80° —10^{11}, электрич. прочностью (толщина образцов 1 *мм*) —25—30 *кв/мм*, диэлектрич. проницаемостью 5,0—6,0, пределом прочности (*кГ/см*^{2}) при сжатии 900, при изгибе 800—900, при разрыве 550—650, уд. ударной вязкостью 4,0—6,0 *кГ.см/см*^{2}, теплостойкостью по Мартенсу 60—70°. Установлено, что применение ЛИ в трансформаторах тока дает возможность создавать конструкции с высокой электродинамич. и термич. устойчивостью, влаго- и водостойкостью, стойкостью к действию отрицательной т-ры (—40°). Л. Песин

82899. **Заливка компаундом стеклянных вакуумных трубок и керамических конденсаторов. Бендерли, Тидлер, Грин** (Protective potting of glass vacuum tubes and ceramic capacitors. Benderly Asaf A., Tidler J .W., Greene B.), S. P. E. Journal, 1956, **12**, № 8, 30—33, 52 (англ.)

Стеклянные вакуумные трубки и некоторые керамич. конденсаторы при заливке компаундами подвергали защите поверхности, которую производили или окунанием в силиконовое масло (СМ), или покрытием силиконовым каучуком (СК); некоторые детали после покрытия СМ помещали в оболочку из фенопласта, заполненную азотом. Часть деталей перед заливкой не защищали. Для заливки применяли эпоксидные смолы (ЭС) с различными отверждаю-

щими агентами и в некоторых случаях в композиции с полисульфидным каучуком (ПК), модифицированную стиролом полиэфирную смолу (ПС) и композицию из воска и полиизобутилена. Отверждение ЭС производили 18 час. при 55°, сополимера ЭС с ПК 18 час. при 65°, ПС 18 час. при ~ 20° и затем 2 часа при 65°. Большинство залитых узлов и деталей испытывали в течение 10—11 циклов, каждый из которых состоял из 8-час. нагревания при 71° и последующего 16-час. охлаждения при —54°. Испытания показали, что керамич. конденсаторы не дают трещин ни при заливке, ни при циклич. испытаниях (ЦИ). Из числа залитых ЭС вакуумных трубок (кроме защищенных СК) вышли из строя после заливки или после ЦИ от 10 до 80%. Более половины трубок, залитых сополимером ЭП с ПК без применения защитных покрытий, лопнули при ЦИ. При ЦИ вышли из строя от 3 до 19% незащищенных трубок, залитых ПС. Хорошо выдержали процесс заливки и ЦИ: а) трубки, защищенные СК и залитые ЭС (выход из строя < 2%); б) трубки, покрытые СМ и залитые сополимером ЭС с ПК (выход из строя < 2%); в) непокрытые трубки, залитые смесью воска с полиизобутиленом. Значительное кол-во трубок вышло из строя при испытаниях на удар при ускорении от 14 500 до 18 500 *g*. С. Шишкин

72900. Высокочастотная сварка листовых пластиков. Стэнли (High frequency welding of plastics sheet. Stanley E. C.), Austral. Plastics, 1956, **12**, № 130, 7, 9, 11, 13, 15 (англ.)

Описаны аппаратура и приемы ВЧ-сварки различных типов листовых поливинилхлоридных материалов. Л. Песин

72901. Сварка пластмасс. Чесаный (Kunststoffschweißung. Czesany G.), Schweisstechnik (Österr.), 1956, **10**, № 5, 73—75 (нем.)

Описаны аппаратура и методы сварки (горячим газом, с помощью нагревательных элементов, трением и ВЧ-нагревом) термопластов. Л. Песин

72902 Д. Исследование совместимости нитроцеллюлозы с бутадиенакрилнитрильными сополимерами. Калинина Л. Е. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1957

72903 С. Пластические массы. Определение кажущегося объемного веса (насыпного веса) прессматериалов (Matières plastiques. Mesure de la masse volumique. Apparente des matières a mouler.). Франц. стандарт, NF, T 51—003; 1956 (франц.)

72904 П. Димеры α-алкилстирола, как модификаторы в процессе полимеризации. Уэр, Нагл (Alpha alkyl styrene dimer polymerization modifiers. Wehr Henry W., Nagle Floyd B.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2732371, 24.01.56

Полимеризацию моновинилароматич. углеводорода (напр., стирола), содержащего ⩽ 10 атомов С в ароматич. ядрах и замещ. в ядре галоидопроизводных, проводят в присутствии 0,001—5 вес.% ненасыщ. димера α-алкилстирола ф-лы $C_6H_3(X)(Y)C(CH_3)=CH_2$, где X и Y—H, галоид или низший алкил, содержащий ⩽3 атомов С. Полимеризацию проводят в отсутствие жидкой инертной среды при 80—200°. Стирол и ненасыщ. димер α-метилстирола с т. кип. 144°/5 *мм* нагревают в закрытом сосуде в течение 4 дней при 95° и 2 дня при 200°. Полимер извлекают из аппарата и измельчают. По мере увеличения кол-ва введенного модификатора (0; 1; 3; 5 вес.%) уменьшается вязкость полученного полимера в 10%-ном р-ре в толуоле при 25° (161; 11; 3,7; 2,5 *спуаз*). Ю. Васильев

72905 П. Способы улучшения углеводородных смол (Process for improving hydrocarbon resins) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат., 733257, 6.07.55

Неароматические ненасыщ. углеводородные смолы получают полимеризацией с катализатором Фриделя — Крафтса ($AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3) при т-ре от —100 до 100° продуктов парового крекинга нефтяных фракций с т. кип. 20—280°. Для повышения т-ры размягчения смолы нагревают при т-ре > 240° с 5—50% кумарониндeновой смолы. Углеводородные смолы могут быть получены из смеси 10—35% диолефинов, 30—65% олефинов и 0—60% ароматич. соединений, парафинов или нафтенов. Действие катализатора прекращают обработкой метиловым спиртом, водой и(или) промывкой р-ром соды. Кумарониндeновые смолы получают из каменноугольной сольвентнафты с т. кип. 150—200°, которую промывают щел. и кислым р-ром, повторно дистиллируют и затем полимеризуют с конц. H_2SO_4. Процесс лучше осуществлять в отсутствие O_2, что позволяет получить более светлые смолы, которые можно наполнять карбонатом Ca, TiO_2, асбестом или пеком и использовать для изготовления настила полов. Б. Киселев

72906 П. Пластифицированный поливинилхлорид (Plasticized polyvinyl chloride) [Du Pont de Nemours & Co., E. I.]. Англ. пат. 733605, 13.07.55

Композиция содержит поливинилхлорид или сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом или винилацетатом и малеинат касторового масла. Композицию используют для покрытия тканей или для произ-ва пленок, которые получают из р-ра в метилэтилкетоне. В состав композиции можно вводить пигменты — TiO_2, ZnO, литопон, барит или окись Sb. Б. Киселев

72907 П. Хлорпроизводные смешанных полимеров изоолефинов и полиолефинов. Моррисси, Фредерик (Chlorine derivatives of isoolefin-polyolefin polymers and compositions comprising the same. Morrissey Richard T., Frederick Marvin R.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2732354, 24.01.56

Патентуется твердый каучукоподобный частично хлорированный смешанный полимер, состоящий из 90—99 вес.% (или 95—99%) изоолефина (напр., 97% изобутилена), содержащего 4—8 атомов С и концевую CH_2-группу и 1—10 вес.% (или 1—5 вес.%) полиолефина, содержащего 4—18 атомов С (напр., алифатич. сопряженного диолефина, в частности 3% изопрена). Хлорированный полимер имеет до 10% первоначальной ненасыщенности, не подвергается разложению и сохраняет в основном мол. вес исходного нехлорированного полимера. Содержание Cl в полимере составляет 0,4—2,3 вес.% (или 1,1—1,5%) причем атомы Cl преимущественно связаны с соседними атомами С углеродной цепи. Хлорирование осуществляют в р-ре или дисперсии действием Cl_2 или хлорирующего агента в присутствии органич. жидкости (углеводороды, их галоидопроизводные) при т-ре от —20° до —165° (лучше —30°). Полимер может быть применен в сочетании с НК и использован для изготовления различных изделий или клея. Вулканизацию полимера кроме обычных способов можно осуществлять также производными 2-валентных металлов (напр., ZnO) в присутствии сажи. Напр., к р-ру 100 *г* смешанного полимера из 97% изобутилена и 3% изопрена в 1000 *г* бутана, находящемуся в автоклаве из нержавеющей стали, вводят 3 *г* Cl_2 в течение 30 мин. при т-ре —20°. Через 5 мин. после введения всего Cl_2 нейтрализуют продукт эквивалентным кол-вом р-ра KOH в CH_3OH. В реакционную смесь вводят стабилизатор (эпоксидированные эфи-

ры жирных к-т хлопкового масла), вязкую массу выгружают в горячую воду (60—70°), содержащую 2 *г* стеарата Zn на 100 *г* полимера и быстро перемешивают. Выпавший полимер отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат в вакуум-сушилке при 55—60°. Полимер содержит 1,1 вес.% связанного хлора. Композиция, содержащая (в вес. ч.) 100 хлорированного полимера, 50 сажи, 5 ZnO, 3 стеариновой к-ты, 0,5 меркаптобензотиазола, 1,5 тетраметилтиурамдисульфида и 2 серы, легко вулканизуется при нагревании. Ю. Васильев

72908 П. Производство литьевых смол на основе ненасыщенных диацеталей (Production of casting resins from unsaturated di-acetals) [Dynamit-A.-G. vorm. a. Nobel & Co.]. Англ. пат. 720594, 22.12.54

Отверждаемые смолы получают при взаимодействии ненасыщ. диацеталей со стехиометрич. кол-вом гликолей и(или) спиртов, содержащих $\geqslant 3$ атомов С и по крайней мере 2 ОН-группы. Смолы отверждают при 80° в присутствии кислых катализаторов (диалкилсульфатов, сульфокислот, щавелевой к-ты, комплексных соединений BF_3 или $SnCl_2$ и HCl или имидов алифатич. сульфокислот). Получают прозрачный бесцветный или окрашенный материал, в некоторых случаях содержащий наполнитель (каолин или сажу). Для р-ции с ацеталями используют маннит, сорбит, дульцит, триметилолпропан, триметилолэтан, триметилолметан, пентаэритрит, диметиловый эфир 2,3,5,6-тетраметилол-1,4-гидрохинона или 2,4-диокси-3-оксиметилпентан, а также смеси шестиатомных спиртов с другими многоатомными спиртами, напр., смесь сорбита или маннита с 4-хлор-2, 6-ди(оксиметил)метоксибензолом. Напр., смола для литья представляет собой смесь диаллиденпентаэритрита и триметилолпропана и отверждается с помощью *n*-толуолсульфокислоты. Б. Киселев

72909 П. Связующие составы и бумажные пластики на их основе (Adhesive composition and paperboard employing same) [Corn Products Refining Co.]. Англ. пат. 733612, 13.07.55

Связующие для изготовления слоистых пластиков на основе бумаги состоят из материалов, имеющих в своем составе амилозу (крахмал, декстрин), и содержат ~ 10—15 вес.% продукта, полученного при обработке крахмала бурой, 5—10 вес.% продукта взаимодействия крахмала с фенол-, резорцин- или кетонформальдегидной смолой или смесью этих смол, и достаточного кол-ва воды, обеспечивающей желатинизацию крахмала. Отверждаемая щелочами фенол-, резорцин- или кетонформальдегидная смола имеет мол. соотношение формальдегида и фенола, резорцина или кетона не менее, чем 1 : 1, а кислотность крахмала не должна превышать кислотности 0,1%-ной HCl (к-ты). Повышенная кислотность может быть снижена добавлением карбоната или бикарбоната Na или NH_4OH. Напр., 5005 *л* воды, 1362 *кг* крахмала и 136,2 *кг* буры нагревают при 88° до желатинизации, пасту охлаждают до 60° и добавляют к ней 113,5 *кг* 60%-ного водн. р-ра резорцинформальдегидной смолы и 90,8 *кг* 37%-ного CH_2O. Общее отношение CH_2O к резорцину составляет 3,3 : 1. Б. Киселев

72910 П. Состав для метки чулок (Composition for use in checking laddering in stocking) [Evans Chem. Ltd]. Англ. пат. 736973, 14.09.55

Для метки чулок предлагается состав, содержащий 4—10% высоковязкого поливинилового спирта, воду и органич. р-ритель с т. кип. 30—80°. Кол-ва воды и р-рителя выбираются такими, чтобы вязкость состава лежала в пределах от 70 до 18 000 *спуаз* при 20°. В качестве р-рителя используют смесь этилового спирта и этилового эфира. А. Пакшвер

72911 П. Сополимеры акрилонитрила и N-бензилакриламида. Джонс (Copolymers of acrylonitrile and N-benzylacrylamide. Jones Wilford Donald) [Celanese Corp. of America]. Пат. США, 2732358, 24.01.56

Патентуется сополимер N-бензилакриламида и акрилонитрила, содержащий $\geqslant 50$ мол.% (или 75—98 мол.%) связанного акрилонитрила и не имеющий в своем составе других полимеризующихся в-в. Полимеризацию проводят в блоке, р-ре, суспензии или дисперсии в присутствии инициаторов, промоторов, окислительно-восстановительных систем, регуляторов и эмульгаторов. Патентуется также р-р сополимера в диметилсульфоне, нитрометане и смеси его с циклогексаноном или ацетонитрилом. В сочетании с пластификаторами, пигментами и другими добавками сополимеры применяют для изготовления пленок, волокна, покрытий и клея. Напр., смешивают 9,5 вес. ч. акрилонитрила и 0,36 ч. N-бензилакриламида (последний в виде 10,36 ч. р-ра 34 ч. N-бензилакриламида в 300 ч. N,N-диметилформамида и 700 ч. воды, предварительно очищенного от ингибиторов пропусканием через две колонки, содержащих соответственно анионо- и катионообменную смолы). В реакционный сосуд вводят 110 ч. смеси, содержащей 33 вес.% N,N-диметилформамида и 77% воды, тоже очищенной ионообменными смолами. Вытесняют из сосуда воздух током N_2 и добавляют 5 вес. ч. 1%-ного водн. р-ра персульфата K и 5 вес. ч. водн. р-ра метабисульфита Na. Сосуд продувают N_2 и проводят полимеризацию при перемешивании в течение 16,75 час. при 45°. Полимер осаждают, отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получают 2,52 вес. ч. полимера, содержащего 96,6 мол.% связанного акрилонитрила, который растворим в диметилформамиде, этиленкарбонате, смеси 20 объемн. ч. этиленкарбоната и 80 об. ч. ацетонитрила или в смеси 90 объемн. ч. нитрометана и 10 об. ч. HCOOH. Полимер хорошо окрашивается обычными красителями и применим для изготовления волокна и пленок. Ю. Васильев

72912 П. Промывка волокна и пленок из полиакрилонитрила. Абби (Purification of polyacrylonitrile filaments and films. Abbey A.) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 732008, 15.06.55

При изготовлении волокна и пленок коагуляцией водно-солевого р-ра полиакрилонитрила (содержащего $\geqslant 85\%$ связанного акрилонитрила) выдавливанием в воду, к-ту или разб. солевой р-р полученное изделие подвергают вытяжке на холоду и(или) при нагревании, с чередующейся или последующей обработкой водой или другим коагулянтом для уменьшения содержания солей в изделии до 2—5%. Перед сушкой изделие пропускают через водн. р-р в-ва, удаляющего из него соли до возможно малого содержания, напр. через р-р соли щел. металла и этилендиаминтетрауксусной к-ты или полифосфорных к-т. Этим способом удаляют ионы Zn, Ca, Mg, Sn, Al, Sb, As, Bi. Напр., р-р, содержащий 7 вес.% полиакрилонитрила, 31,6% $ZnCl_2$, 23,2% $CaCl_2$ и 38,2% воды коагулируют в воде при 15° с образованием пучка волокон, которые вытягивают сначала на воздухе и затем в атмосфере влажного пара, промывают 10 сек. в воде и пропускают в течение 1 мин. через 10%-ный водн. р-р тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты при pH 8. Полученное волокно пригодно для тканых или вязаных изделий. Ю. Васильев

72913 П. Смесь глицидных полиэфиров и сополимеров бутадиена (Mixture of glycidyl polyethers and butadiene copolymers) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 736457, 7.09.55

Клей содержит 3—97 вес.% глицидного полиэфи-

ра многоатомного фенола, имеющего > 1 эпоксидной группы, и 97—3% эластичного сополимера, содержащего в основном бутадиен и меньшее кол-во акрилонитрила, метакрилонитрила, стирола, метилакрилата или метилметакрилата. Глицидный полиэфир получают по англ. пат. 681099 из *бис*-фенола и эпихлоргидрина. Эластомер можно использовать в виде вулканизата, введенного в полиэфир в мелкораздробленном состоянии. Клей может содержать наполнители (сажу, асбест, глинозем или окиси Si, Mg или Zn). Компоненты можно смешивать в холодном состоянии или вводить в расплавленный полиэфир и затем вальцевать на нагретых валках. В композицию можно вводить р-рители — ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, изофорон или их смеси с бензолом, толуолом, ксилолом, этиленбензолом или кумолом, также вулканизующие в-ва, жидкости, снижающие вязкость полиэфиров (дибутилфталат, аллил- или фенилглицидный эфир, ацетонитрил или эпоксилированные жирные масла) мягчители, красители, пигменты и другие смолы. Отвердителями для полиэфиров служат амины, соли аминов и жирных к-т, поликарбоновые к-ты, некоторые неорганич. к-ты или их неполные эфиры, катализаторы Фриделя — Крафтса или их комплексы. Отверждение лучше осуществлять при повышенной т-ре. Напр., 3 ч. Al-порошка вносят в смесь глицидного эфира *бис*-фенола, сополимера, содержащего 60% бутадиена и 40% акрилонитрила, асбеста, отвердителя — N,N-диэтил-1,3-пропандиамина и разбавителя — эпоксилированного соевого масла. Композиции применяют также для покрытий листовых металлов и стекла. Б. Киселев

72914 П. Фенолформальдегидные смолы в качестве связующих для материалов на основе неорганических волокон (Phenol-formaldehyde resin bonded inorganic fibre products) [Union Carbide & Carbon Corp.]. Англ. пат. 733568, 13.07.55

Водный р-р фенолформальдегидной смолы, применяемый для покрытия и в качестве связующего для стеклянных и других неорганич. волокон, получают конденсацией при 50—75° не менее 2,5 молей формальдегида или параформа с 1 молем фенола в присутствии щел. катализатора (NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$). Кол-во взятого катализатора обеспечивает pH смеси в пределах 8,4—11,5. Конденсат нейтрализуют до pH 7,3—7,8 к-тами (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, H_3BO_3 или щавелевой) и образующиеся при нейтр-ции нерастворимые соли удаляют фильтрацией. Средний мол. вес смолы, которая содержит 2,25—3 моля связанного CH_2O на 1 моль фенола, составляет 225—300. Непрореагировавший CH_2O оставляют в смоле или связывают введением в конденсат аммиака, моноэтаноламина или диэтиламина непосредственно перед использованием. Конц-ия смолы может быть доведена до 70% вакуумной отгонкой. В смолу можно вводить в форме эмульсии канифоль и ее производные. Б. Киселев

72915 П. Способ получения смолообразных продуктов конденсации из продуктов сухой перегонки растительных ископаемых материалов. Черкинг (Verfahren zum Herstellen harzartiger Kondensationsprodukte aus beim Verschwelen von fossilem pflanzlichem Material anfallenden Stoffgemischen. Tscherning Kurt) [Bisterfeld & Stolting]. Пат. ФРГ 934725, 3.11.55

Доп. к пат. ФРГ 929276 (РЖХим, 1957, 49555). Смолы получают при взаимодействии продуктов сухой перегонки (образующихся при неполном сгорании растительных ископаемых материалов) с т. кип. 200—300°, с альдегидами или кетонами (в основном с CH_2O), также в присутствии конденсирующих в-в (H_2SO_4). Продукты сухой перегонки представляют собой смесь различных *бис*-фенолов. Процесс конденсации осуществляется в соответствии с пат. 929276. Из реакционной смеси сначала при обычном давлении отгоняют воду, а затем при пониженном давлении — несконденсировавшуюся часть смеси. Отогнанное фенольное масло снова конденсируют с альдегидами или кетонами, повторяя описанный способ до полного использования всех фенольных составляющих. Напр., 90 *кг* концентрата водорастворимых фенолов, кипящих при 220—300°, смешивают с 20 *кг* 37%-ного CH_2O и конденсируют при нагревании в присутствии H_2SO_4. После 1 часа кипения отгоняют воду при обычном давлении, а непрореагировавшие в-ва — при 150°/10—20 *мм*. Образующееся масло конденсируют с дополнительным кол-вом CH_2O и H_2SO_4 до образования смолы, от которой отгоняют воду и непрореагировавшие в-ва, которые вновь подвергают конденсации. В заключение смолы растворяют в воде или спирте, объединяют, нейтрализуют известью и применяют для произ-ва прессматериалов. Б. Киселев

72916 П. Огнестойкое покрытие для картона и подобных материалов (Fire-resistant coating compositions for fibreboard and the like) [Armstrong Cork Co.]. Англ. пат. 733559, 13.07.55

Огнестойкая композиция состоит из однозамещ. фосфата Ca и продукта р-ции крахмала с дициандиамидальдегидной смолой и может содержать фосфорную к-ту, пигменты, наполнители, фунгициды (пентахлорфенолят Na), глину, сосновое масло, тетрафосфат Na, слюду и воду. Смолу получают смешением 1 моля дициандиамида и 2—3 молей формальдегида с фосфорной к-той (катализатор) в течение 1 часа пр т-ре < 48°. Смолу можно смешивать с крахмалом и нагревать до 88° в течение 30 мин. При получении смолы кроме формальдегида может быть использован параформ, ацет- и бензальдегид или гексаметилентетрамин. Б. Киселев

72917 П. *Бис*-гептаметилциклотетрасилоксанилэтан. Йохансон (Bis-Heptaméthylcyclotétrasiloxanyléthane. Johannson Oscar Kenneth) [Dow Corning Corp.]. Франц. пат. 1109373, 25.01.56

Патентуется в-во ф-лы $[OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSiCH_2]_2$ и способ его получения, отличающийся тем, что октаметилциклотетрасилоксан (I) нагревают в присутствии *трет*-бутилпербензоата. Напр., в 1000 *мл* I вводят по каплям в течение 2 час. при 150° р-р 50 *г* *трет*-бутилпербензоата в 147 *г* I. Смесь затем промывают дистилл. водой до нейтр. р-ции и разгоняют, собирая фракцию 101—161°/0,5—1 *мм*, которую затем перекристаллизовывают из метанола. Чистый продукт имеет т. пл. 55—57° и т. кип. 97°/1 *мм*. 0,49 *г* продукта и 36,7 *г* I нагревают при 150° в присутствии следов KOH. Вскоре образуется нерастворимый эластичный гель. Чистый I при полимеризации в аналогичных условиях образует мягкий растворимый полимер. А. Жданов

72918 П. Наполнители, имеющие на поверхности винилсилоксановые группы и их сополимеры с олефиновыми мономерами. Те-Гротенхёйс (Fillers having vinyl siloxane groups bonded to the surface thereof and copolymers thereof with ethylenically unsaturated polymerizable monomers. Te Grotenhuis Theodore A.) [The General Tire & Rubber Co]. Пат. США 2742378, 17.04.56

Волокнистый или порошкообразный неорганич. наполнитель, обычно имеющий на поверхности OH-группы, обрабатывают таким образом, что атом H поверхностной OH-группы заменяется на группировку $>C{=}C{-}Si{\lessgtr}$, причем с кислородным атомом связывается свободная валентность атома Si. Обработку наполнителя осуществляют кремнийорганич. соедине-

ниями, содержащими ненасыщ. (напр., винильные) радикалы и гидролизуемые атомы галогенов. Обработанный наполнитель затем смешивают с олефиновым мономером (стиролом) и полимеризуют последний; в результате сополимеризации происходит прочное связывание образующегося полимера с введенным наполнителем. Предлагаемый способ применяют для произ-ва изделий, содержащих в качестве наполнителя стеклянную ткань. Напр., освобожденную от замасливателя стеклянную ткань сушат в вакууме при 100°, пропитывают р-ром 5 ч. смеси винилхлорсиланов в 100 ч. толуола, отжимают и сушат в вакууме при 75° до полного удаления следов HCl, после чего пропитывают р-ром 40 ч. полиэфира и 1 ч. гидроперекиси кумола в 60 ч. стирола. Полиэфир получают обычным способом из смеси (в мол. ч.) 30 малеинового ангидрида, 70 адипиновой к-ты и 102 этиленгликоля. После полимеризации при повышенной т-ре в атмосфере инертного газа получают прочный твердый материал. А. Ж.

72919 П. Способ модификации металлсодержащих синтетических смол (Process for the modification of metal-containing synthetic resins) [Chemische Werke Albert]. Англ. пат. 718284, 718359, 10.11.54

По пат. 718359, металлсодержащие синтетич. смолы, полученные по основному пат. 718283 (РЖХим, 1957, 49642), модифицируют, нагревая их с одной или несколькими алифатич. или ароматич. дикарбоновыми к-тами (янтарной, адипиновой, себациновой, малеиновой, фталевой, терефталевой), их ангидридами, смоляными к-тами (канифолью), высшими жирными к-тами (жирной к-той соевого, кокосового или льняного масла, олеиновой или стеариновой к-той, или жирными к-тами, полученными при окислении парафинов) или их полимеризуемыми эфирами (виниловыми или аллиловыми эфирами жирных к-т). Модифицирующие в-ва берутся в кол-ве 1 *г-моля* на 1 *г-атом* металла в смоле Напр., фталевый ангидрид прибавляют к нагретой смоле из бутилата Al и ацетоуксусного эфира. Модифицированный продукт растворим в бутаноле, бзл., бутилацетате или ацетоне. Вместо фталевой к-ты могут быть использованы к-ты льняного масла или смесь жирных к-т (C_4—C_{11}), полученных при окислении парафинов и частично превращенных в виниловые эфиры обработкой ацетиленом. В соответствии с пат. 718284. металлосодержащие синтетич. смолы (также описанные в пат. 718359) обрабатывают O_2 при повышенной т-ре (160°) в течение 20—30 час. Обработка O_2 может производиться в присутствии катализатора окисления (перекиси бензоила). Напр., бутилат Al нагревают с ацетоуксусным эфиром, летучие продукты удаляют под вакуумом и продувают O_2 через оставшееся масло в присутствии перекиси бензоила. Коричневая термопластичная смола растворима в бутаноле, бзл., спирте и т. д. Б. Киселев

72920 П. Изготовление пленок заданной формы (Production of films of predetermined shape) [Mo Och Domsio Aktiebolag]. Англ. пат. 737015, 21.09.55

Пленки определенной формы отливают из р-ра простого эфира целлюлозы в воде или водн. щелочи, имеющего вязкость при 20° ⩾100 *спуаз* для конц-ии 2 вес.%. Конц-ия р-ра для отливки должна быть ⩽ 10% (лучше 1—5%) и т-ра желатинизации ниже т-ры кипения р-ра. Форму требуемых очертаний нагревают выше т-ры желатинизации (80—100°) и погружают ее в р-р (или опрыскивают им), который имеет т-ру ⩽20°. Образовавшийся на поверхности формы слой сушат при т-ре выше т-ры желатинизации до приобретения пленкой нужной прочности, после чего пленку снимают с формы. Эфир целлюлозы может содержать метильные, этильные или другие алкильные группы, как напр., метил- или этилоксиэтилцеллюлоза или метил- или этилкарбоксиметилцеллюлоза. Форму можно предварительно обработать минер. маслом или силиконовой смазкой или металлизировать для облегчения снятия пленки. Возможно также применение полой формы, сделанной из эластичного материала, напр., резины. В последнем случае форму предварительно наполняют водой или воздухом под давлением, а затем, уменьшая давление, сжимают и освобождают пленку. Толщина получаемой пленки составляет 5—50 μ. Пленку можно пластифицировать глицерином или полигликолями. Пробирку, наполненную кипящей водой, погружают на 5 сек. в 2%-ный водн. р-р этилоксиэтилцеллюлозы, замещенной этоксильной и оксиэтильной группами соответственно в соотношении 1,3 и 0,7. Пробирку, покрытую гелем, вынимают из р-ра и гель сушат медленным вращением пробирки под ИК-облучением. По испарении воды прозрачную пленку удаляют с пробирки. Ю. Васильев

72921 П. Смоляные связующие для изготовления формовочных смесей (Synthetic resin binders for making foundry moulding mixtures and in such mixtures) [Polygram Casting Co., Ltd]. Англ. пат. 735564, 24.08.55

Связующее, применяемое в смеси с песком для изготовления формовочных смесей или стержней, состоит из 79—91 вес.% фенол- и (или) крезолформальдегидной смолы и 9—21 вес.% сухого порошкообразного графита. Содержание связующего составляет 5—10% от веса формовочной смеси. В качестве отвердителя применяют гексаметилентетрамин. Б. Киселев

72922 П. Изготовление пленки из регенерированной целлюлозы (Manufacture of regenerated cellulose films) [British Cellophane, Ltd]. Англ. пат. 738080, 5.10.55

Пленку из регенерированной целлюлозы обрабатывают водн. дисперсией колл. SiO_2, частицы которой лишены заряда, обработкой диспергируемым в воде неионизированным кол. эмульгатором (полиоксиэтиленовым эфиром алкилфенолов или нафтолов, третичным алкилтиоэфиром полиэтиленгликоля, амидами жирных к-т, продуктом конденсации алифатич. сульфамида и окиси этилена, амидом, полученным р-цией жирной к-ты и диэтаноламина, продуктом алкилирования атома N имидогруппы дисульфимида окисью этилена). Пленку обрабатывают в состоянии геля, по выходе из машины, пропусканием через водн. р-р колл. SiO_2 с последующим нанесением или введением в р-р мягчителя (глицерина). Можно наносить р-р также на высушенную и вновь смоченную пленку. Водн. р-р имеет pH 1,5—11,5 и т-ру 20—80° и может содержать частично конденсированную мочевино- или тиомочевиноформальдегидную смолу, также модифицированную алифатич. спиртом. Если ванна, содержащая смолу, имеет pH 5,0—7,5, пленку сушат без отверждения смолы. При pH 3,5—5,0 при сушке пленки смола конденсируется до нерастворимого состояния. Частицы смолы заряжены отрицательно и могут наноситься на пленку, обработанную катионным поверхностноактивным в-вом. Соответственно, положительный заряд может быть сообщен частицам смолы согласно англ. пат. 675477 и 677184. Пленка затем может быть покрыта влагозащитной композицией, состоящей из нитро- или этилцеллюлозы, циклич. каучука или сополимеров винилхлорида и винилацетата, винилиденхлорида с акрилонитрилом или метилметакрилатом. В композицию могут входить: простой или сложный эфир целлюлозы, смола, воск или пластификатор. Если конденсация смолы до нерастворимого состояния не проводилась, при сушке пленки в состав покрытия входят фосфорная или малеиновая к-та или SO_2 для конденсации смолы во время или после нанесения защитного покрытия. Напр., пленку регенерированной целлюлозы пропускают через водн. ванну, содержащую глицерин, колл. SiO_2, диспергированный амид жирной к-ты и частично

конденсированную мочевиноформальдегидную смолу при pH 6,5, устанавливаемом введением молочной к-ты или NaOH. По удалении избытка жидкости пленку сушат, покрывают композицией, содержащей нитроцеллюлозу, дибутилфталат, трикрезилфосфат, даммару, лимонную к-ту, парафин (т. пл. 60°), этилацетат, толуол и воду и нагревают выше т-ры плавления парафина. Ю. Васильев

72923 П. Производство листов и пленок из эластичных виниловых смол (Manufacture of elastomeric vinyl resin sheeting and films) [Union Carbide & Carbon Corp.]. Англ. пат. 735767, 31.08.55

Листы или пленки из эластичных пластифицированных полимеров винилхлорида или сополимеров винилхлорида и до 15% винилацетата, имеющих вискозиметрич. мол. в. ⩾ 10 000 (желательно 16 000—25 000), получают при горячем каландрировании полимера. Выходящий лист продольно вытягивают при т-ре, близкой к т-ре каландрирования, благодаря чему толщина листа снижается. Далее лист быстро охлаждают в растянутом состоянии без последующего вытягивания на холоду. Для пластификации полимеров применяют алкилфталаты (ди-2 этилгексил-, дикаприл- или дибутоксиэтилфталат), арил- и алкилфосфаты (трикрезил-, трифенил- или три-2-этилгексилфосфат), полиэфиры многоатомных спиртов и жирных к-т (триэтиленгликольди-2-этилгексоат, триэтиленгликолевый эфир к-т кокосового масла, полиэфиры из гликолей и двуосновных к-т (диэтиленгликольадипинат, этиленгликольсукцинат) или смешанные эфиры (2-этилгександиол-1,3-адипинатацетат). Композиция может содержать смазки (стеарат Zn, минер. масло, карнаубский воск и другие растительные или минер. воска) и стабилизаторы (окись, органич. и неорганич. соли Pb, Sn, Ba и Ca). Обычно применяемые каландры имеют на верхнем и выходном валках т-ру 130—200°. Напр., 60 вес. ч. сополимера винилхлорида и винилацетата с мол. в. 24 000, содержащего 4% связанного винилацетата, смешивают в смесителе Бенбери с 28 ч. ди-2-этилгексилфталата, 1,5 ч. дибутилдилаурата Sn, 0,5 ч. стеариновой к-ты и 10 ч. TiO_2. Массу загружают в горячем пластич. состоянии на 4-валковые каландры; на первом валке поддерживают т-ру 150—155°, на верхнем валке — 155—160°, на среднем валке 160—165° и на нижнем или выходном валке 165—170°. Полученный лист растягивают с помощью 4-валкового конвейера, скорость которого превышает скорость выходного валка каландра. Первые два валка полностью, а вторые два валка конвейера частично погружены в бак с водой или аналогичной инертной жидкостью, т-ру которой поддерживают ниже т-ры текучести пластика (~ 90°). Б. Киселев

72924 П. Композиции для литейных форм (Foundry sand compositions and sand moulds formed therefrom) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 732005, 15.06.55

Литейные формы и стержни готовят из песка, глины, воды и полимерного, растворимого в воде полиэлектролита, имеющего средний мол. вес ⩾ 10 000, линейную углеродную цепь и полученного полимеризацией соединения, содержащего алифатич. ненасыщ. группы. Примерный состав композиции: 1—15 ч. глины, 0,02—1 ч. полиэлектролита и 100 ч. песка. Из полиэлектролитов предложены: Na-соль частично гидролизованного полиакрилонитрила и сополимер винилацетата и малеинового ангидрида. Применимы также следующие в-ва: 1) сополимеры многоосновных карбоновых к-т и их производных, акриловой к-ты и ее производных и виниловых соединений; 2) гомополимеры акриловой и метакриловой к-т, их солей, аминопроизводных и сополимеры их с этиленовыми соединениями; 3) полимеры, содержащие аминорадикалы, напр., поли-N-виниламин или поли-N-аллиламин, поливинилпиридин, полимерные четвертичные аммонийные соли или продукты восстановления карбоцепных полимерных амидов, имидов или нитрилов; 4) полимеры винилзамещ. амидов или сополимеры их с винил- и акрилпроизводными; 5) полимеры винилсульфоновой к-ты или сополимеры ее с винилпроизводными; 6) продукт, полученный гидролизом полимеров, содержащих нитрильные группы; 7) полимеры, содержащие лактонные группы; 8) полимеры, полученные гидролизом сополимеров винилацетата; 9) полимеры, полученные этерификацией поливинилового спирта двуосновной к-той; 10) полимеры, полученные р-цией полимера или сополимера винилхлорацетата или простого винилхлорэтилового эфира с амином; 11) полимеры, полученные аммонолизом поливинилметилкетона. В композицию могут также входить НК и СК, мука, зола, цирконит, битумы. Ю. Васильев

72925 П. Анионообменные смолы с третичными аминогруппами. Ван-Бларикон, Грей (Tertiary amino anion exchange resins. Blaricom Lloyd Eugene Van, Gray Kenneth Russell) [Rayonier Inc.]. Пат. США 2732352, 24.01.56

Патентуется способ получения пористой ионообменной смолы, поглощающей органич. анионы и представляющей собой продукт соконденсации фенола, формальдегида и алкиленполиамина (напр., тетраэтиленпентамина). Смола имеет третичные аминогруппы, в которых атомы H замещены радикалами CH_3. Фенолформальдегидную смолу получают в виде геля, который отверждают нагреванием, измельчают, высушивают и обрабатывают полиэтиленполиамином с образованием смолы, содержащей первичные и вторичные аминогруппы. Смолу затем нагревают в водн. р-ре HCOOH и CH_2O, присутствующих в кол-ве, достаточном для замещения всех атомов H аминогрупп на радикалы CH_3. Получаемые смолы не содержат четвертичных аммонийных групп, отсутствие которых устраняет возможность необратимых р-ций с энергично действующими органич. в-вами (напр., сахаром, лигносульфонатами, фенолом), ослабляющих активность смолы. Напр., 50 *г* *м*-фенилендиамина растворяют в 300 *г* воды, содержащей 148 *г* конц. HCl, нагревают 30 мин. до 85° и добавляют возможно быстрее 100 *г* 37%-ного CH_2O при энергичном перемешивании. После желатинизации смесь дробят на мелкие кусочки и сушат при 105°. Затем смолу растирают, 64,3 *г* сухой смолы регенерируют 5%-ным р-ром NaOH, промывают, добавляют к смеси 69 *г* HCOOH и 73 *г* 37%-ного CH_2O, нагревают 4 часа на паровой бане до 95°, отделяют и промывают водой. Смола, полученная в формиатной форме, регенерируется NaOH и способна хорошо извлекать SO_2 из смеси с воздухом. Ю. Васильев

72926 П. Клеи на основе продуктов конденсации формальдегида и мочевины, диспергируемые в воде (Water-dispersable adhesives from condensation products of formaldehyde and urea) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 736601 14.09.55

Продукт конденсации мочевины с формальдегидом после высушивания нагревают при 100—200° до тех пор, пока 20—50% смолы сохранит растворимость в холодной воде, а остальное кол-во будет диспергироваться с набуханием. Обработанный продукт затем диспергируют в воде с образованием клея. В состав дисперсии можно вводить водорастворимые аминопласты — продукты конденсации формальдегида с мочевиной, меламином, уретанами, ацетилендимочевиной или дициандиамидом. Для улучшения диспергируемости и стабильности дисперсии к конденсату добавляют простые водорастворимые эфиры целлюлозы. В состав конденсатов можно вводить небольшие кол-ва способных к набуханию производных целлюлозы или крахмала. Конденсацию осуществляют при pH 2,5—5 при мол. отношении формальдегида к мочевине в пределах 1,75—2,5. Для лучшего нанесения клея кистью и свя-

ХИМ

зывания свободного формальдегида в клей рекомендуется вводить 10—20% мочевины. Напр., 1 моль мочевины конденсируют с 2,2 молями 30%-ного формальдегида при pH 4—4,5 до отделения смолы при охлаждении. Р-р распыляют в нагретом воздухе (т-ра при входе 140—150°, при выходе 100°, сушка продолжается 1—2 сек.) и полученный порошок нагревают 5 час. при 120°. Сухой продукт смешивают с водорастворимой мочевиноформальдегидной смолой и карбоксиалкилцеллюлозой и растворяют в воде с образованием клея.

Б. Киселев

72927 П. Получение клеющей пленки из карбамидной смолы. Шмидт, Вельде (Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Harnstoffharzleimfilmes. Schmidt Karl, Velde Hermann) [Th. Goldschmidt Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 944076, 7.06.56

Доп. к пат. ФРГ 939647 (РЖХим, 1957, 59060). Карбамидную смолу низкой степени конденсации получают при р-ции мочевины и CH_2O (конц-ия 37%), добавляя в реакционную массу смесь разб. формалина (напр., отгона при концентрировании смолы) и твердых полимеров CH_2O. В 1-й стадии р-цию ведут в щел. среде (pH 7—8) при молекулярном соотношении мочевина : CH_2O = 1 : 2; во 2-й стадии процесс продолжают при pH 4—6 (или 4,5—5,3) и в 3-й стадии вводят при необходимости другие смолообразующие в-ва — мочевину и (или) тиомочевину, цианамид, дицианамид, меламин, гуанидин или фенол и щелочь с тем, чтобы конечное молекулярное соотношение смолообразующих в-в к CH_2O составило от 1 : 1,4 до 1 : 1,8. Конденсат после нейтр-ции концентрируют в вакууме до содержания 65—85% твердых в-в. В случае отсутствия 3-й стадии с самого начала работают с молекулярным соотношением компонентов < 1 : 2. Напр., 5540 вес. ч. 37%-ного формалина обрабатывают 68,5 ч. 1 *М* фосфорной к-ты и 67 ч. 3 н. NaOH. При pH 6 вводят в р-р 2280 ч. мочевины, нагревают при перемешивании до 95°, устанавливают pH 8 и конденсируют 10 мин. в щел. среде. Р-р охлаждают до 85° и медленно приливают 3 *М* фосфорную к-ту до pH 5,2—5,5, после чего конденсируют в кислой среде до увеличения вязкости в 1,2—1,4 раза, нейтрализуют NaOH и концентрируют в вакууме до содержания 65—85% твердых в-в. 100 вес. ч. р-ра с pH 7—8 смешивают с 6—10 ч. 25%-ного р-ра NH_3, 2—5 ч. мочевины и 0,1—0,5 ч. хлорацетата NH_4, наносят на бумагу, ткань или пленку из пластмассы и сушат при 60—120°.

Ю. Васильев

72928 П. Процесс изготовления гофрированных изделий с помощью сварки. Хосфилд (Process for making heat sealed ruffled articles. Hosfield Lee C.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2715597, 16.08.55

Для изготовления гофрированных изделий из листового термопластичного материала последний сгибают в складки и пропускают через зону, в которой производится точечная сварка ранее изготовленной складки с гранью следующей складки.

Е. Хургин

72929 П. Машины для подачи, переработки и смешивания пластических масс. Клайнфелтер (Machines for feeding, working and mixing plastic material. Clinefelter James C.). Канад. пат. 514484, 12.07.55

Устройство для непрерывной приемки пластич. материала из подающего червяка, подачи его через перфорированную перегородку и нарезания его у перегородки имеет червяк, винтовые лопасти которого переходят на конце в режущие кромки, направленные радиально, подобно тому как это имеет место в обычной мясорубке; червяк может иметь две или четыре режущие кромки, расположенные крестообразно. Последние скользят по перфорированной перегородке и режут подаваемый червяком материал. Указанное устройство может быть составной частью червячного пресса.

Е. Хургин

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных в-в* **и рефераты:** Общие вопросы 70791, 70813, 71325, 72625, 72787, 73018. Полимеризационные смолы 72683, 72708, 72788, 73259, 73351, 73353. Полиэфирные смолы 72933. Фенилформальдегидные смолы 71579. Мочевиноформальдегидные смолы 72674, 72675, 72678, 72689, 72708. Кремнийорганич. соед. 72609, 72709. Пластмассы на основе природных полимеров 72766. Ионообменные смолы: получение 71292—71294, 71698. Применение 71299, 71465, 71515—71517, 72593, 73138, 73293.

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

72930. Производство некоторых синтетических смол и их применение в лакокрасочной промышленности Франции. Части II и III. Бенвенист (The production of some synthetic resins and their application in the paint and varnish field in France. II, III. Benveniste Jacques), Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 10, 28, 30, 40—41; № 11, 16, 18, 20, 22 (англ.)

II. Рассматриваются схемы образования и общая характеристика и применение алкидных смол в качестве связующего, выбор алкидов для внешних, внутренних и спец. покрытий, для различных областей применения. Кратко описаны нитролаки и охарактеризованы нитроцеллюлоза, р-рители, разбавители, пластификаторы и смолы для произ-ва нитролаков.

III. Отмечается рост применения синтетич. смол в лакокрасочной пром-сти. Рассмотрены вопросы применения этилцеллюлозы в электроизоляционных покрытиях, виниловых смол (в частности, полистирола, сополимеров винилхлорида с винилацетатом или винилиденхлоридом) в электроизоляционных и химстойких покрытиях. Среди известных типов мочевиноформальдегидных смол (I), в частности растворимых в воде, спирте и углеводородах, описана смола, получаемая соконденсацией 67,5—40% I с 32,5—60% немодифицированной глифталевой смолы. Последняя получается при р-ции 444 ч. фталевого ангидрида с 368 ч. глицерина (при 190° в течение 15 мин.) до кислотного числа 150—170. Полученная комбинированная смола совмещается с промышленными алкидами и дешевыми р-рителями. Часть I см. РЖХим, 1957, 49599.

К. Беляева

72931. Составление рецептур алкидных смол. Уидерхорн (The formulation of alkyd resins. Wiederhorn Norman M.), Amer. Paint. J., 1956, **41**, № 2, 106, 108, 110, 112, 114, 116, 118, 120, 122, 124 (англ.)

Исходя из того, что при р-ции глицеролиза растительных масел 2 моля глицерина реагируют с 1 молем триглицеридов с образованием 3 молей моноглицеридов, а также путем подсчета свободных OH- и COOH-групп в процессе синтеза модифицированных глифталевых смол автор выводит ф-лу для определения кислотного числа (КЧ) смол непосредственно перед желатинизацией. Установлено, что для смол на полувысыхающих маслах значения КЧ, определенные экспериментально и вычислением по приведенной ф-ле, дают хорошее совпадение. Значительные расхождения получаются при введении малеинового ангидрида в сочетании с высыхающим маслом, в особенности с тунговым или ойтисиковым. Ф-ла также подтверждает то положение, что желатинизация зависит от исходного соотношения компонентов. Зная загрузочную рецептуру смолы, можно определить КЧ перед желатиниза-

цией, а следовательно, можно установить оптимальную длительность выдержки данной реакционной смеси при синтезе, обеспечив получение смол с наилучшими пленкообразующими свойствами. Приведены рецептурные кривые глифталевых и пентафталевых смол различной жирности с указанием мол. соотношения между спиртом и фталевой к-той, а также значений КЧ. К. Беляева

72932. **Получение свойства полиуретановых покрытий. Рейлли, Орчин** (Preparation and properties of polyurethane coatings. Reilly Charles B., Orchin Milton), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 59—63 (англ.)

Для защиты алюминиевой передней кромки крыльев скоростных самолетов от дождевой эрозии предложено применять полиуретановые лаки, приготовляемые на основе полиэфира адипиновой к-ты и этиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата. Подробно описана методика изготовления лака. Лак наносят на алюминиевую кромку крыла и отверждают 2 часа при 120°, после чего выдерживают несколько суток при комнатной т-ре. Испытания полиуретанового покрытия на стойкость к дождевой эрозии дали весьма благоприятные результаты: у незащищенного Al-образца сильная эрозия отмечена через 60 мин., неопреновое покрытие оказалось поврежденным через 60 мин., полиуретановое в идентичных условиях — через 434 мин. Л. Песин

72933. **Новое в области эпоксидных смол. Уилер** (Recent developments in the epoxide resin field. Wheeler R. N.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, 39, № 5, 346—355 (англ.)

Обзор литературы. Б. Шемякин

72934. **Эпоксидные смолы.—** (Report on epoxy resins.—), Corrosion, 1956, 12, № 4, 49—52 (англ.)

Приведены данные о химстойкости и рекомендации по применению покрытий на основе лаковых эпоксидных смол. Л. Песин

72935. **Эпоксидные смолы в покрытиях. Антони, Хау** (Epoxy resins in surface coatings. Anthony L. R., Howe B. R.), Prod. Finish, 1956, 9, № 9, 78—85 (англ.)

Краткий обзор различных типов и свойств диэпоксидных (I) и полиэпоксидных (II) смол. I в немодифицированной форме применяются как для покрытий горячей сушки, так и отверждаемых на холоду, в форме эфиров — для покрытий воздушной и горячей сушки. II в немодифицированной форме и в форме эфиров используются так же, как I. Модифицированные II применяются для покрытий горячей сушки и покрытий, отверждаемых на холоду. Разработаны стиролизованные эпоксидные эфиры; они быстро высыхают, имеют хороший цвет, химстойки, применимы для покрытий воздушной, а в сочетании с аминосмолами — для покрытий горячей сушки. Б. Шемякин

72936. **Эпоксидные эфиры. Норт** (Epoxide esters. North A. G.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, 39, № 5, 318—330 (англ.)

Эпоксидные смолы часто выпускаются в виде эфиров жирных к-т, при этом они приобретают ряд преимуществ, напр., растворимость в углеводородах и возможность отверждения путем сушки при ~80° или низкотемпературной горячей сушки. Для сушки при ~ 20° рекомендуется добавлять 0,04% Co-сиккатива, в некоторых случаях можно применять Ca- и Mn-сиккативы. Для покрытий горячей сушки можно применять 0,02% Mn- или 0,01% Co-сиккатива. При пигментировании, для увеличения смачивающих свойств, наиболее полезно применять нафтенаты цинка и кальция в кол-ве 1—2% от веса перетираемой пасты. Приведены результаты исследования свойств покрытий, получавшихся на основе сочетания эпоксидных эфиров с мочевинными и меламиновыми смолами. Б. Шемякин

72937. **Применение эпоксисмол. Ч. IV. Применение эпоксисмол и полиамидных смол. Применение эпоксисмол. Киено** (エポキシ樹脂の應用. 第4回. エポキシ樹脂とポリアミド樹脂の配合. 清野繁夫), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 6, 10—14 (японск.)

Описано совмещение эпоксисмол и полиамидных смол и применение полученных продуктов в лакокрасочной пром-сти, для обработки бумаги, для приготовления эмалей и других защитных покрытий. Указана применяемая рецептура. Рассмотрена хим. структура и некоторые свойства эпоксисмолы «Эпикот-1001», а также применение аминосоединений в качестве отверждающих агентов и влияние отвердителей на вязкость эпоксисмол и их свойства. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 63145. В. Иоффе

72938. **Водоразбавляемые глянцевые краски. Дьюэлл** (Water-thinned gloss paints. Duell A. A.), Offic Digest, 1956, 28, № 381, 899—901 (англ.)

Краткое описание эмульсионных красок на основе сульфированных или малеинизированных масел, нейтрализованных аммиаком. К. Беляева

72939. **Химия в строительстве. I. Поливинилацетатная эмульсия. Майлс** (The chemistry of building — I. This universal emulsion — what is it? Miles P. O.), Master Builder, 1956, 74, № 4, 65—68, 80 (англ.)

Обзор методов получения, свойств и применения поливинилацетатных эмульсий для изготовления водноэмульсионных красок, цементных и бетонных составов для покрытия пола и др. Л. Песин

72940. **Производство сульфопона. Чжан-Си-линь** (鋅鋇白的製備. 張西林), 化學世本, Хуасюэ шицзе, 1956, № 10, 526 (кит.)

Сульфопон — белый пигмент, представляющий собой осадок, полученный из водн. р-ра смеси Na_2S, $CaCl_2$ и $ZnSO_4$. Примерная конц-ия р-ра (в %): Na_2S 17,2, $CaCl_2$ 17,8 и $ZnSO_4$ 31. Качество сульфопона тем выше, чем больше в исходной смеси $ZnSO_4$. Выпавший в осадок сульфопон промывают с добавлением Na_2SO_4, а затем подвергают нагреву до 600—650° и измельчению. Г. Фрид

72941. **Желтые пигменты. Диккенсон** (Sun yellow pigments. Dickenson John), Paint Ind. Mag., 1956, 71, № 10, 42—43 (англ.)

Разработан новый пигмент — «солнечный желтый С». Подобно «солнечному желтому N», появившемуся в 1952 г., название «солнечный» присвоено обоим пигментам вследствие сохранения ими цвета после длительной выдержки на солнечном свету, в неблагоприятных атмосферных условиях. Химически эти пигменты представляют собой прокаленный комплекс Ni-Sb окиси и TiO_2, содержащий 4—5% окиси никеля, ~15% окиси сурьмы и остальное — TiO_2. Пигменты щелоче- и кислотостойки, стабильны при т-ре >800°; они могут быть рассматриваемы, как желтоокрашенные формы TiO_2, имеющие меление подобно рутилу. Пигменты можно вводить во многие красочные составы для полной замены TiO_2 и получать ряд оттенков в смеси с другими пигментами; стабильные зеленые краски можно получать при добавлении к ним фталоцианина голубого или синего кобальта. Пигменты имеют ряд преимуществ перед другими желтыми пигментами, применяются для окраски автомобилей, исключительно хорошо пригодны для поливинилацетатных эмульсионных красок и нанесения на оштукатуренные поверхности, широко применяются для наружной окраски домов и произ-ва декоративных эмалей. Б. Шемякин

72942. **Ультрамарин синий. Маунтсир, Эриксон, Гиттер** (Ultramarine blue. Mountsier S. R., Ericson K. W., Gitter A. J.), Paint Ind. Mag., 1956, 71, № 10, 34, 36, 41 (англ.)

Описаны основы получения и общие свойства синего

ультрамарина. Сообщаются хим. ф-лы и дана цветовая характеристика синего, зеленого и розового ультрамаринов. Б. Шемякин

72943. Новые пигменты для водных малярных красок. Ягги (Neue Pigmente für wässrige Anstrichstoffe. Jaggi R.), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 5, 116 (нем.)

Сообщается о выпуске новых органич. пигментов (I) для применения их в водн. красочных дисперсиях, в частности в латексных красках. I находятся в исключительно тонкодисперсном и очень однородном состоянии (средний размер частиц 0,5—1 μ). I рекомендуются для произ-ва пигментированных малярных красок на основе широко распространенных синтетич. латексов и водн. дисперсий синтетич. смол. Применение I очень просто, так как их можно непосредственно смешивать с дисперсиями таких синтетич. смол как поливинилхлорид, поливинилацетат, поливинилпропионат, полибутадиенстирол, полиметакрилат и с клеевыми составами всех сортов; при этом получаются эмульсионные краски живых, ярких оттенков. Покрытия на основе **I**, от средних до темных оттенков, стойки к воздействию извести, воды, мойки, трению; испытания светопрочности дали хорошие результаты. Б. Шемякин

72944. Противокоррозионные пигменты. Шерман (Rust inhibitive pigments. Sherman Laurence R.), Offic. Digest, 1956, **28**, № 379, 645—662 (англ.)

Общеизвестные сведения о противокоррозионных пигментах. Отмечается повышение коррозионной стойкости химически-активного грунта WP-1 при введении $SrCrO_4$. Рецептура WP-1 (в %): основа — 9,0 поливинилбутираля, 4,5 тетраоксихромата Zn, 4,5 SrCrO, 1,4 талька, 54,5 изопропанола (99%-ного), 16,1 метилизобутилкетона; разбавителя — 1,8 H_3PO_4, 1,8 воды, 6,4 изопропанола (99%-ного). На 90 ч. основы дается 10 ч. разбавителя. К. Беляева

72945. Самоокисление и высыхание. Грейбс (Autoxydation und Trocknung. Treibs W.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, **33**, № 10, 348—350 (нем.; рез. итал., франц., англ., исп.)

Установлено, что при самоокислении непредельных жирных к-т разного типа увеличивается вязкость, соответственно степени полимеризации; образования гидроперекисей не происходит, но образуются диалкилперекиси, альдегидные группы и увеличивается эфирное число. Для объяснения механизма самоокисления исследовали воздействие кислорода на смеси альдегида с олефином; при этом получался полуэфир соответствующего гликоля. Приведены примеры для объяснения отдельных стадий процесса самоокисления.
Б. Шемякин

72946. Зависимость свойств уплотненных масел от условий их окисления. Покорный (Závislost vlastností foukaných olejů na podmínkách oxydace. Pokorný Jan), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 1, 39—41 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

У образцов льняного масла, продутого воздухом при т-рах 65, 100 и 130° и уплотненных до одинакового йодного числа (~129) и одинаковой вязкости (655—680 *спуаз*), перекисные числа (*μ-гэкв*) составили соответственно: 1838, 468 и 333; кислотные числа (*мг* КОН/*г*) 1,8—14,9—5,4; цветность (по йодной шкале) 2,2—2,6—8,7, продолжительность высыхания 58—62—60 час. Установлено, что оптимальные т-ры уплотнения ⩽80°, так как окисленные в этих условиях масла обладают наименьшей величиной кислотного числа, наилучшей цветностью и наибольшей скоростью высыхания. Л. Песин

72947. Испарение углеводородных растворителей из пленок алкидных смол. Харлайн, Шейбли (Evaporation of hydrocarbon solvents from alkyd films. Harline Richard D., Scheibli James R.), Offic. Digest, 1956, **28**, № 379, 685—694. Discuss. 694 (англ.)

Определялась скорость испарения (СИ) ряда опытных и промышленных р-рителей со слабым запахом и без запаха, с пределами кипения 180—206°, 174—196° и 180—224° и с различным содержанием нафтеновых и ароматич. углеводородов. Установлено, что СИ чистых р-рителей при определении в эвапорометре полностью совпадают с СИ тех же р-рителей при определении по потере в весе из пленок промышленных глифталевых лаков и матовых строительных красок. Наличие нафтеновых или ароматич. углеводородов, при одинаковых пределах кипения, снижает СИ р-рителей, в особенности из лаков и эмалей. Добавка 10—20 об. % высококипящих фракций не оказывает никакого влияния на СИ начальных 30% р-рителя, но заметно замедляет СИ при дальнейшем испарении. Значительное повышение СИ наблюдается при введении 10% низкокипящих фракций, что может быть использовано для ускорения стадии высыхания «от пыли». К. Беляева

72948. Синтетические продукты в антикоррозионных красках. Оль (Kunststoff in Korrosionsschutzfarben. Ohl Fritz), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 3, 55—58 (нем.)

Описаны покрытия на базе хлор- и цикло-каучуков, неопрена, поливинилхлорида, эпоксидных смол, полиуретанов, полиэфиров, силиконовых смол, бутилтитаната и поливинилбутираля. Приведены основные физ.-хим. свойства, области применения и особенности методов окраски. Н. Гарденин

72949. Некоторые дефекты лаков. Скарцанелла (Alcuni difetti delle vernici. Scarzanella Oscar), Tecn. profess. Mater. e traz., 1956, **21**, № 1, 7—10 (итал.)

Рассмотрены причины появления дефектов (пузырей, мутности, морщин, трещин и др.) в лаковых покрытиях и способы их предупреждения. Л. Песин

72950. Окраска стальных конструкций. Рабл (The painting of structural steel. Ruble E. J.), J. Struct. Div. Proc. Amer. Soc. Civil. Engrs, 1956, № 6, 1100—1—1100—19 (англ.)

72951. Нанесение покрытий из пластмасс методом спекания в псевдоожиженном слое. Фрейтаг (Kunststoffüberzüge durch Wirbelsinterverfahren. Freitag Rudolf), Maschinenmarkt, 1956, **62**, № 28, 9 (нем.)

Описан метод нанесения антикоррозионных и электроизоляционных покрытий из пластмасс на металлич. изделия, нагретые до 250—300°, путем окунания изделий в псевдоожиженный слой порошка (порошкообразный полиэтилен или полиамид, взвешенный в струе N_2 или воздуха) на 20—40 сек., что обеспечивает толщину покрытий 0,5—1 *мм*. Аппараты для спекания изготовляют круглого и прямоугольного сечения (последние двух моделей на 4 и 15 *м³/час*). Способ имеет ряд преимуществ перед способом газопламенного напыления, в особенности для изделий сложной конфигурации. Л. Песин

72952. Полиэфирные лаки — новый отделочный материал для мебельной промышленности. Двораковский, Грыневич (Lakiery poliestrowe — nowy surowiec dla przemysłu meblarskiego. Dworakowski J., Gryniewicz R.), Przem. drzewny, 1957, **8**, № 2, 20—22 (польск.)

Рассмотрены свойства лаков на основе ненасыщ. полиэфирных смол и их преимущества по сравнению с нитролаками. Описано применение этих смол в качестве лаков по дереву в мебельной пром-сти. Л. Песин

72953. Современная лакировка велосипедов. Зоман (Neuzeitliche Fahrrad- bzw. Zweiradlackierung. Somann W.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1956, **24**, № 10, 234—236 (нем.)

Описан автоматизированный процесс (обезжиривание, фосфатирование, сушка, лакировка и т. д.).
Б. Шемякин

72954. **Зависимость качества лакировки консервных коробок из черной жести от температуры сушки лака. Герман, Мюллер** (Güteeigenschaften lackierter Schwarzblechkonservendosen in Abhängigkeit von der Einbrenntemperatur des Lackes. Herrmann J., Müller B.), Technik, 1956, **11**, № 11, 773—776 (нем.)
Для покрытий коробок применяли лаки на синтетич. смолах, преимущественно на фенольных. Лакировку проводили в виде нескольких покрывных слоев, которые наносили способом распыления на внутреннюю поверхность уже готовых коробок и загрунтованных в процессе их изготовления. Каждый слой покрытия подвергался горячей сушке при медленном повышении т-ры, во избежание образования пузырей. Рекомендовано сушку грунтовочного покрытия проводить при 135° в течение 15 мин., верхнего покрытия — при 185—205° в течение 15 мин.
Б. Шемякин

72955. **Крашение анодированного алюминия. Сен** (Dyeing of anodised aluminium. Sen B. L.), Indian Text. J., 1957, **67**, № 796, 236 (англ.)
Глубина и прочность окраски Al органическими красителями зависит от способа анодирования. Нормально анодирование ведут при 18—20° в 20%-ной H_2SO_4. С увеличением оксидного слоя повышается прочность окраски. За некоторыми исключениями крашение анодированного Al ведут при 60°. Уплотнение оксидной пленки производят 30-минутной обработкой металла в кипящей воде при pH 8. Обработка солями Ni и Co повышает светопрочность окраски. В заключение металл полируют меловой пастой. Иногда блеска достигают хим. обработкой металла до анодирования. Для этого применяют смесь HNO_3 и H_3PO_3. Для увеличения матовости металла его перед анодированием обрабатывают Na_2CO_3 или NaOH.
О. Голосенко

72956. **Исследовательские работы по краскам для корабельных днищ. Тален** (Gezamenlijk speurwerk over scheepshuidverven. Talen H. W.), Verfkroniek, 1955, **28**, № 7, 203—208 (гол.)
Обзор. Библ. 7 назв.

72957. **Технические вопросы при выполнении лакировочных работ. Зенг** (Technische Voraussetzungen bei hochwertigen Lackierarbeiten. Seng Heinz), Drei Schilde, 1956, **71**, № 6, 122—124, 140 (нем.)
Рассматриваются известные практич. вопросы окраски.
Б. Шемякин

72958. **Окраска по прокатной окалине. Этерен-Панхёйзер** (Walzhaut oder Zunder als Anstrichuntergrund. Oeteren-Panhäuser K. van), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 2, 47—49 (нем.)
При окраске по окалине, образующейся при прокате металла, ржавление наступило через три месяца, а при окраске по поверхности очищ. пескоструйным аппаратом — через 11 месяцев.
Г. Цейтлин

72959. **Старение окраски. Панхёйзер** (Alterung von Anstrichen. Panhäuser K.), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 2, 60—61 (нем.)
Важнейшие факторы, определяющие долговечность окраски,— эластичность и механич. прочность ее.
Г. Цейтлин

72960. **Идентификация шеллака. Волман** (Identification of shellac. Vollmann H.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, **40**, № 3, 175—182 (англ.)
Предлагается метод идентификации шеллака (I) в различных лаках, основанный на том, что содержащийся в I эритролацин, придающий I коричневатый цвет, дает со щелочами соль с ярко-фиолетовой окраской. Описана методика определения. При этом на р-цию не оказывает влияния присутствие нитроцеллюлозы и таких смол, как поливинилацетат, поливинилформаль, поливинилацеталь, поливинилбутираль, пентафталевые эфиры, модифицированные касторовым маслом, алкидные, мочевино-, меламино-, фенол- и крезолформальдегидные и сульфонамидные смолы, копал манила, сандарак, канифоль, целлодамара. Бензол, аккароид, зеин, винсол дают при этом желтое или оранжевое окрашивание. Более точным методом идентификации является выделение и определение алейритиновой к-ты.
К. Беляева

72961. **Определение дисперсности порошков. Роз** (Measuring the size distribution of powders. Rose H. E.), Paint Technol., 1956, **20**, № 229, 364 (англ.)
Дисперсность порошков с диаметром частиц 1—50 μ можно определить в жидкой суспензии при помощи прибора, состоящего из седиментометра, снабженного фото-оптич. системой, гальванометра и стабилизирующего уплотнителя. Результаты получают графически на основе кривых, рассчитанных по времени и высоте оседания частиц, вязкости суспензии и т. д.
Б. Шемякин

72962. **Новая лабораторная техника. Уоткинс** (New laboratory techniques. Watkins G. H.), Paint Manufact., 1957, **27**, № 2, 55—56 (англ.)
Подробное описание и схема лабор. установки для получения образцов покрытий при нанесении методом окунания. Установка позволяет имитировать различные производственные условия. Описаны приспособления для двухсторонней окраски пластин распылением и кистью, исключающие прикосновение пальцев.
К. Беляева

72963. **Изучение паропроницаемости и стойкости к образованию пузырей покрытий пятью фасадными красками. Уэрт II** (Study of the permeability and blistering of five exterior house paints. Wirth II William R.), Amer. Paint. J., 1956, **40**, № 35, 72, 74, 78, 80, 84—85, 88, 90, 92, 94—95, 102—103, 106, 108, 110—111 (англ.)
Проверялась стойкость к образованию пузырей для двухслойных покрытий пятью промышленными белыми фасадными красками: акриловой, хлорпарафиновой, алкидной и двумя на льняном масле. Испытание заключалось в выдержке в течение 7—9 суток во влажной камере, сконструированной таким образом, что испытуемые пластины образовывали одну из ее стенок, а окрашенная поверхность находилась в атмосфере. Наименьшее «пузырение» наблюдалось у покрытий акриловыми и хлорпарафиновыми красками, наибольшее — у покрытий алкидными и одинаковое — со свинцовыми белилами и без них. При этом образцы накрасок на древесине (сосна и красный кедр) с поперечными волокнами обнаружили бóльшую стойкость, чем с продольными. Параллельно определялась паропроницаемость пленок указанных красок обычным методом. Установлено, что между стойкостью к образованию пузырей и паропроницаемостью не существует никакой зависимости.
К. Беляева

72964. **Измерение износостойкости красок для дорожных полос с помощью β-излучения. Покок** (Measuring traffic paint abrasion with beta rays. Pocock B. W.), ASTM Bull., 1955, № 206, 55—63 (англ.)
Для определения изменений толщины испытывавшейся на износостойкость пленки краски для дорожных полос применен прибор, измеряющий отражение β-лучей от окрашенной поверхности. Источником β-излучения является Sr 90 (10 *μкюри*), заключенный в латунный патрон, из которого β-лучи распространяются только вниз. Над патроном имеется окно счетной трубки. Несмотря на экранирующее действие массы латуни в трубку слегка проникает обычная атмосферная радиация, создающая «фон» с частотой 1,64 имп/сек. При установке прибора над поверхностью испы-

XUM

туемой пленки кол-во импульсов значительно возрастает и зависит (до известного предела) от ее толщины. Калибровочные кривые зависимости кол-ва импульсов от толщины могут быть получены для любого покрытия на любой подложке. Для 18 испытанных образцов дорожных красок предельная толщина равнялась 66 μ. Прибор пригоден для установления изменений толщины красочной пленки с точностью до 2,5 μ в лабор. и эксплуатационных условиях. М. Гольдберг

72965. **Набухание красочных пленок в воде. III. Абсорбция и увеличение в объеме пленок (свободных и нанесенных на подложку) в атмосфере с различной относительной влажностью. Браун** (Swelling of paint films in water III. (Absorption and volumetric swelling of bound and free films from air of different relative humidities. Browne F. L.), Forest Prod. J., 1955, **5**, № 1, 92—96 (англ.)

Определялась водонабухаемость (I) пленок льняного масла и четырех однопигментных красок на $MgSiO_3$, свинцовых белилах, ZnO и TiO_2 анатазной формы (содержание каждого из пигментов от веса масла). Испытывались свободные пленки и покрытия на подложке (на стекле). Испытания проводились погружением образцов в дистил. воду, или установкой их в камеры с влажностью 30—97% (при 27°). Установлено, что наибольшая I имеет место при выдержке в воде. Во влажной атмосфере I достигает заметной величины через 3 суток и прямо пропорциональна относительной влажности. При 30% (и в отдельных случаях при 65%) относительной влажности привес пленок за счет I балансировался потерей в весе вследствие выделения летучих продуктов окисления. При выдержке в воде свободные пленки обладают большей I, чем покрытия на подложке, но во влажной атмосфере они обнаруживают меньший привес потому, что летучие продукты окисления могут выделяться с вдвое большей, по сравнению с покрытиями на подложке, поверхности. I красок зависит от природы пигмента и возрастает в следующем порядке: свинцовые белила, TiO_2, $MgSiO_3$, ZnO. В последнем случае величина I превосходила даже I пленок чистого льняного масла. Заметно, что пленки увеличиваются в объеме больше, чем занимает объем поглощенной воды. Это объясняется сокращением объема пленки в процессе высыхания и последующим ее пластифицированием и расширением при поглощении воды. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 39401.

К. Беляева

72966. **Атмосферные испытания цинковых белил. Ришбит** (Weathering characteristics of zinc oxide pigment. Rischbieth J. R.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, **40**, № 3, 212—220 (англ.)

Проверяли атмосферостойкость 42 партий промышленных ZnO, изготовленных различными методами. Все образцы ZnO перетирали в одинаковых условиях на сыром льняном масле, пигмент брали в кол-ве 30 об. %, краски разбавляли до рабочей вязкости под кисть уайт-спиритом (с содерж. 40% ароматич. углеводородов). Краски наносили на сосновую древесину и сталь одним слоем по грунту и двумя слоями без грунта, с междуслойной сушкой 24 часа. Готовое покрытие выдерживали 7 дней. Испытания проводились на крышной станции в Австралии. Установлено, что ZnO, независимо от метода изготовления, а также от структуры покрытия и подложки, могут давать мелящие и немелящие покрытия; отдельные партии занимают промежуточное положение. Предлагается для определения стойкости отдельных партий ZnO к мелению проводить ускоренные атмосферные испытания в летнее время, при условии орошения образцов 3 раза в день водой. Введение полимеризованного льняного масла взамен сырого не дало улучшения. Заметно снижалось меление при добавлении атмосферостойких пигментов; железоокисных и рутильной TiO_2. Степень меления не оказывает никакого влияния на антикоррозионные свойства грунтов. Отмечается, что при выставлении образцов весной наблюдалось более интенсивное разрушение покрытий, чем при начале экспозиции осенью.

К. Беляева

72967. **Удаление старых покрытий. Хубер** (Entfernung alter Anstriche. Huber P. E.), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 5, 105

Рассматриваются способы применения различных средств для удаления старых лакокрасочных покрытий.

Б. Шемякин

72968. **Проблемы сушки и вентиляции при глубокой печати. Оффен** (Drying and ventilating problems in gravure printing. Offen Ben), Fibre Containers, 1955, **40**, № 2, 72, 74, 76—77 (англ.)

Рассмотрены проблемы сушки и вентиляции при глубокой печати в произ-ве бумажной, картонной, целлофановой и другой тары, в частности — влияние на процесс сушки красок скорости движения и влажности воздуха, глубины травления цилиндров. Эффективность работы сушильной системы проверяют путем измерения кол-ва отсасываемого воздуха, т-ры воздуха, процентного содержания паров р-рителей. М. Гольдберг

72969 К. **Производство лаков, олиф и красок. Киселев В. С., Абашкина А. Ф.** (перевод с русск.) (Produkcja lakierów, pokostów i farb. Kiselev V. S., Abaškina A. F. Tłum. z. ros. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 174, 2 nlb. s., il., 7.60 zł.) (польск.)

72970 К. **Новый метод изготовления и использования пленкообразующих веществ.**— (Metode noi de fabricare şi utilizare a produselor peliculogene. Inst. docum. tehn. Bucureşti, 1956, 82 p.) (рум.)

72971 К. **Типографские краски. Гудечек** (Tiskové barvy. Hudeček Karel. Praha, Prace, 1955, 99, 4 s., il., 20 Kčs) (чешск.)

72972 П. **Способ получения связующего для лаков воздушной и горячей сушки. Хаве, Мертенс** (Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln für luft- und ofentrocknende Lacke. Have Rolf von, Mertens Willi) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 938928, 9.02.56

Патентуется способ получения с помощью тихого электрич. разряда связующего из смесей, способных к полимеризации и конденсации компонентов, напр., невысыхающих углеводородных масел или нейтр. составной части продуктов перегонки природных смол, или циклич. ненасыщ. углеводородов из легкого масла, полученного из каменноугольного дегтя, или ненасыщ. кетонов, или низкомолекулярных диолефиновых полимеров. Напр. смесь (в ч.): 45 тетрагидронафталина, 15 нейтр. антраценового масла, 25 продукта конденсации пентаметилена с альдегидом или кетоном и 15 низкополимерного бутадиена подвергают (при давл. 2 торра), воздействию электрич. разряда из расчета 0,775 *кв-ч/кг* (8000 *в*, 500 *гц*); при этом получают трудноплавкий продукт, который после разбавления обычными лаковыми р-рителями образует лак горячей сушки с хорошими механич. свойствами пленок.

Б. Шемякин

72973 П. **Способ покрытия или пропитки фанеры. Уотс, Уайт** (Sätt att framställa med ett överdrag eller ett impregneringsmedel försedda eller med varandra hopfogade föremål eller material. Watts J. T., White H. G.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Шведск. пат. 153651, 6.03.56

Способ состоит в обработке фанеры р-ром 20 ч. диизоцианата (модифицированного амидополиэфиром) в

80 ч. обезвоженного ацетона, к которому затем добавляется трифенилметан-4,4',4''-триизоцианат, и последующей выдержке пропитанного материала в течение 71 часа при ~ 20°. По другому примеру, 18 ч. диизоцианата (модифицированного амидополиэфиром), растворенного в смеси таких р-рителей, как ацетон, метилэтилкетон, толуол и 1-нитропропан (при соотношении в частях по объему соответственно 30 : 50 : 20 : 10), добавляют 2,7 ч. TiO_2 и 2,7 ч. красного органич. пигмента (последний получают при р-ции тетразотированного 3,3'-дианизидина с двумя молекулами 1-фенил-3-метил-5-пиразолина). К полученной смеси добавляют затем 0,9 ч. толуол-2,1,6-триизоцианата. Покрытие, нанесенное на материал, через 48 час. воздушной сушки образует глянцевую пленку. Б. Шемякин

72974 П. Эфиры многоатомных спиртов с канифолью и третичноалкил-бензойной кислотой и их смеси с эфирами целлюлозы. Брэдли, Тесс (Polyhydric alcohol esters of rosin and a tert-alkyl benzoic acid and cellulosa compounds containing them. Bradley Theodore F., Tess Roy W. H.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2736664, 28.02.56

Патентуется эфир (I) на основе многоатомного спирта и смеси замещ. ароматич. к-ты и к-т канифоли. I растворим в ацетоне, толуоле, бутилацетате, совмещается с растительными маслами, винилитом и различными эфирами целлюлозы (нитро-, ацетил- и др.). Добавка I улучшает пленкообразующие свойства, в частности твердость и прочность покрытий. Приготовление I может осуществляться прямой этерификацией или переэтерификацией. При этом в качестве многоатомного спирта могут применяться алифатич. спирт, содержащий 3—8 OH-групп и 3—12 атомов C (напр., глицерин, полиглицерин, пентаэритрит, полипентаэритрит, маннит); в качестве замещ. ароматич. к-т — к-ты, имеющие в ядре третичный алкил, содержащий 4—16 атомов C (напр., *п-трет*-бутил, *м-трет*-гексил-, *п-трет*-додецил-, *м*-пропил-*п-трет*-бутилбензойные к-ты); канифоль может применяться гидрированная и полимеризованная и полученная как из живицы, так и из таллового масла. Наилучшие результаты получены при этерификации 25—75% OH-групп замещ. ароматич. к-той и остальных — канифолью. Пример (в частях): 5 пентаэритрита, 524 *п-трет*-бутилбензойной к-ты и 326 канифоли нагревают до 250° в течение 3 час. и выдерживают при 250° в течение 1,25 часа и затем при 275° в течение 6 часов. Полученный I имеет КЧ 10,1 и т. пл. 95° (по кольцу и шару), его смешивают или с эфирами целлюлозы или с растительными маслами. Для второго случая 113 ч. I смешивают с 223 ч. тунгового масла в открытом реакторе из нержавеющей стали, снабженном мешалкой и барботером для CO_2, и нагревают до 260° за 37 мин. и выдерживают при этой т-ре в течение 10 мин. Затем охлаждают до 175° и разбавляют ароматич. р-рителем до 50% сухих остатков. Можно получать I со свободными жирными к-тами. К. Беляева

72975 П. Метод улучшения прочности на истирание поливинилацетатных покрытий. Мак-Гарви (Method of improving the scrub resistance of polyvinyl acetate coating compositions. McGarvey Alan R.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2739910, 27.03.56

Прочность на истирание покрытий эмульсионными красками (I) проверяют измерением числа проходов щетки, увлажненной водой или моющим составом, по покрытию до его разрушения. Для улучшения этого показателя в 6 раз вводят в I на поливинилацетате (ПВА) метилсиликонат Na (II). Нанесение 20%-ного р-ра II на высохшее покрытие I дает увеличение прочности только в 3 раза. Пример состава I (в вес. ч.): 1491,1 водн. (55% сухого в-ва) суспензии ПВА (с мол. в. ~ 1 100 000), 441,4 пластификатора, 1135,9 пигмента и наполнителей, 6,8 диспергирующего агента, 32,5 20%-ного водн. р-ра II и 544,4 ± 16,7 H_2O. К. Беляева

72976 П. Способ получения модифицированных маслом полистирольных смол (Procédé de préparation de résines de polystyroléne modifiées dans l'huile) [Chemische Werke Albert.]. Франц. пат. 1054242, 9.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 25, 5913 (нем.)]

Дегидратированное касторовое масло с гидроксильным числом 60—150 (лучше 80—120) нагревают в течение нескольких часов при 150—210°, постепенно добавляя стирол или его производное, возможно в присутствии р-рителей, в том числе и таких, которые способны участвовать в р-ции, напр. тетрагидронафталина, терпеновых углеводородов или дициклопентадиена. При дальнейшем нагревании до 220—300°, возможно с добавкой небольших кол-в дегидратирующих в-в, напр. H_3BO_3, $C_6H_4(COOH)_2$ или Na_2SO_4, масло подвергается дополнительной дегидратации и дает продукт с сиккативными свойствами. До введения стирола (или его производного) к дегидратированному маслу могут быть добавлены органич. к-ты, такие как фталевая, адипиновая янтарная или их ангидриды, которые одновременно (или в дальнейшем) этерифицируют спиртами, предпочтительно многоатомными. Так, 150 ч. касторового масла нагревают с 3 ч. фталевого ангидрида 1 час при 275—280° с отгонкой воды струей N_2, к полученному продукту (OH-число 116, J-число 97) при 180° добавляют в течение 5 час. 37 ч. стирола, нагревают смесь 3 часа при 180—220° и получают растворимое в лаковом бензине светлое прозрачное масло. Или 200 ч. дегидратированного касторового масла (OH-число 115) нагревают 4 часа при 175° с 200 ч. стирола, добавляют 85 ч. фталевого ангидрида, нагревают смесь до 275°, обрабатывают ее 38 ч. глицерина при 240—260° и получают лаковую смолу. Я. Кантор

72977 П. Сиккативные составы. Мак, Паркер (Drier compositions. Mack Gerry P., Parker Emery) [Charlisle Chemical Works, Inc.]. Пат. США 2739902, 27.03.56

Улучшение адгезии, цвета, твердости и водостойкости пленок растительных масел (без снижения скорости высыхания) достигается заменой 60% Co или 80% Mn или 100% Pb, Zr-сиккативом (I). В последнем случае соотношение между Pb и Zr составляет 0,5 : 0,1 и покрытие при этом приобретает стойкость к действию сернистых соединений и становится нетоксичным. В качестве I могут применяться нафтенат, 2-этилгексоат, таллат, линолеат Zr и вообще соли ZrO с алифатич. ненасыщ. и насыщ. одноосновными к-тами. I могут получаться плавлением и осаждением. Пример: 154 *г* $(SO_4Na)_2ZrO \cdot 2H_2O$ растворяют в 500 *см*³ холодной воды. К прозрачному р-ру прибавляют нейтр. р-р, состоящий из 116 *г* 2-этилгексановой к-ты и 32 *г* NaOH в 200 *см*³ H_2O. Полученный осадок фильтруют, промывают, сушат и растворяют в петр. эфире. Следы воды удаляют прокаленным Na_2SO_4, р-р фильтруют и отгоняют петр. эфир в вакууме. Получают I, содержащий 22,6% Zr. Приведены кривые, иллюстрирующие зависимость времени высыхания льняного масла от состава сиккативов Co, Pb, Mn и Zr. К. Беляева

72978 П. Замазка для судовых кабелей. Хауштейн (Kabelkitt für Schiffsbau. Haustein Kurt). Пат. ГДР 10622, 5.10.55

Замазка для судовых кабелей состоит из смеси (в вес. ч.) 15 блочного бутадиенового полимера консистенции меда, 9—10 твердого каменноугольного пека, 13—16 трихлорэтилена, 46 каолина, 3 минер. масла, 2 гликоля, 4—5 сажи и 6—7 сосновой смолы или аналогичной искусств. смолы. Масса имеет морозостойкость ~ −30° и т-ру каплепадения ~150° и устойчива к действию морской воды, а также к-т, щелочей, едких па-

XUM

ров и газов. Замазка для применения не требует нагревания. М. Альбам

См. также: Полиуретановые лаки 72858. Политуры 72830. Напыленные покрытия 72868. Фунгицидные краски 73409. Антикоррозионные морские краски 73410

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

72979. **Подсочка с применением сернокислотной пасты в условиях Сибири. Эсаулов Г. А.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 4, 22—23

Установлено, что доза пасты в 6—7 *г* обеспечивает устойчивый выход живицы при 15-дневной паузе (угол карры 120° и шаг подновки 7 *см*). А. Х.

72980. **Изучение состава выделений пихтовых. Живица *Abies balsamea* (канадский бальзам). Ломбар, Ротович, Крики** (Étude de la composition des sécrétions d'abiétinés. L'olécrésine de *Abies Balsamea* (baume du Canada). Lombard René, Rotovic Bozica, Criqui André), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 16, 2033—2034 (франц.)

Канадский бальзам (КБ) (кислотное число 82,6, число омыления 85,4, диеновое число 5,85) состоит (в %): из терпеновых углеводородов 27,5, смоляных к-т 44,5 и резенов 20. В состав терпеновых углеводородов входят пинен, нопинен и β-фелландрен, идентифицированные соответствующими производными и при помощи спектров Рамана. Последний для β-фелландрена описан впервые. Смоляные к-ты состоят из неоабиетиновой и абиетиновой к-т, а также некоторого кол-ва декстропимаровой к-ты. Левопимаровая к-та не обнаружена. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1955, 6030. А. Верещагин

72981. **Пути использования водноэкстрактивных веществ и древесины даурской лиственницы. Никитин Н. И., Зайцева А. Ф., Федорищева И. П., Утенкова В. А.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 214—225

См. РЖХим, 1957, 62183

72982. **Сульфитно-спиртовая промышленность Чехословакии. Сухановский С. И.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 4, 31—32

Описана работа пяти сульфитно-спиртовых з-дов и приведены показатели их работы. А. Х.

72983. **Скорость диффузии сахара при гидролизе древесной щепы разных размеров. Беляевский И. А., Ульяновская Р. И.** Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та гидролизн. и сульфитно-спирт. пром-сти, 1956, 5, 88—105

Определены константы скорости гидролиза целлюлозы в щепе разных размеров при 160—180° и конц-ии к-ты 0,5%, а также температурные коэф. Константа скорости гидролиза уменьшается с увеличением размеров щепы. Температурные коэф. увеличиваются с увеличением размеров щепы. Разработан метод определения коэф. уд. массопередачи из гидролизуемой древесины при 160—180°. Определены значения коэф. массопередачи для щепы разных размеров при 160—180°. Вычислен температурный коэф. диффузии для 160—180°. Он равен 1,4—1,8, вместо 1,06—1,10 по ур-нию Эйнштейна. А. Хованская

72984. **Увеличение выхода спирта на тонну целлюлозы. Соколов Б. Н.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 4, 20—21

Для лучшего использования образующихся сахаров из котла по окончании варки отбирают на спиртовый з-д крепкий сульфитный щелок (Щ). Через 45 мин. после начала отбора Щ в котел подают 160 $м^3$ слабого Щ для вытеснения крепкого Щ из массы. Затем в котел закачивают подсцежные воды. Когда уд. вес отбираемого на спиртовый з-д Щ достигнет 1,015, начинают отбирать 160 $м^3$ Щ в сборники слабого Щ, затем массу вымывают в сцежу. Требуется два сборника — один для слабого Щ, другой для промывных вод, отбираемых из сцеж. При работе по этому режиму выход спирта по сравнению с 1955 г. повышен на 20%. Для дальнейшего повышения выхода спирта рекомендуется изменение режима варки целлюлозы (применение гидропропитки щепы, с переменным давлением, увеличение перепуска Щ до 90 $м^3$ и т. д.). А. Хованская

72985. **Уменьшим потери гидролизата. Зуев Н. С., Горелик Б. А.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 4, 23

Показано, что потери полупродукта через решоферы предотвращаются, если один из испарителей используется в качестве ловушки гидролизата. При схеме 2-ступенчатого испарения рекомендуется установить спец. ловушку. А. Х.

72986. **Микроструктура древесины и ее влияние на пропитку. Лизе** (Die Feinstruktur des Holzes und ihr Einfluß auf die Imprägnierung. Liese Walter), Holzindustrie, 1956, 9, № 8, 208—213 (нем.)

Приведены сравнительные данные о глубине проникновения водн. и масляных р-ров консервирующих в-в в древесину лиственных и хвойных пород с ее субмикроскопич. строением, изучаемым при помощи электронного микроскопа. Особое значение придается форме, строению и расположению пор клеточных стенок. Н. Рудакова

72987. **Сравнительные испытания средств для консервирования древесины. Карр** (Comparative tests with wood preservative. Carr D. R.), Techn. Paper. Forest Res. Inst. N. Z. Forest Serv., 1955, № 4, Suppl. № 1, 8 (англ.)

На образцах древесины (*Pinus radiata*) определена сравнительная эффективность антисептиков минер. и органич. происхождения по методике, описанной в РЖХим, 1957, 46327. Наиболее устойчивы образцы, пропитанные смесью арсенатов меди, цинка и хрома, убыль веса которых при испытаниях колебалась в пределах 1,4—4,0% (контрольные теряли в тех же условиях 68—72%); весьма эффективна и пропитка арсенитами меди. Соединения меди и цинка при выщелачивании удерживаются древесиной сильнее, чем соединения мышьяка. В образцах, пропитанных смесью фтористого натрия, динитрофенола и арсената хрома, убыль веса под воздействием *Lenzites trabea* достигала 70% (контрольный 77%); при пропитке креозотом, тяжелыми нефтяными погонами и смоляными маслами наблюдалась значительная убыль веса, возрастающая при повышении т-ры. Потери веса частично вызываются улетучиванием маслянистых антисептиков при сушке. Н. Рудакова

72988. **Изучение поглощения жидкости древесиной при погружении. II. Влияние породы и свойств древесины сосны и ели на поглощение жидкости при кратковременном погружении. Беккер, Штарфингер** (Studien über die Flüssigkeitsaufnahme beim Tauchen von Holz. II. Der Einfluß von Holzeigenschaften und Holzart auf die Flüssigkeitsaufnahhe beim Kiefern- und Fichtenholz. Becker Günther, Starfinger Käthe), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, **14**, № 1, 1—8 (нем.)

Определено поглощение указанными древесинами водн. р-ров различных фторосиликатов, смоляных масел, хлорнафталина и других жидкостей по методике, приведенной в 1-й части статьи (РЖХим, 1957, 52967). Н. Рудакова

72989. **Применение формалина для предохранения влажной целлюлозы от загнивания и плесневения. Густафсон, Гадд** (Formalin for prevention of rot and mould grouth in wet pulp. Gustafsson Charley, Gadd Otto), Paperi ja pua, 1954, **36**, № 4a, 155—156 (англ.)

72990. **Об увлажнении еловой древесины. Брехт, Шустер** (Über die Feuchtung von Fichtenholz. Brecht Walter, Schuster Günther), Das Papier, 1956, **10**, № 13—14, 271—281 (нем.; рез. англ., франц.)

Содержание влаги в древесине имеет большое значение в процессе ее окорки и особенно при получении из нее древесной массы. Изучен процесс искусств. увлажнения сухой еловой древесины (кругляка). Исследованы условия комбинированного процесса вакуумирования для удаления воздуха и принудительной пропитки водою под давлением. Наиболее благоприятные результаты получены при эвакуировании до остаточного давл. 0,07—0,05 *ат* и последующей 2-часовой обработки водой под давл. 10 *ати*. Показана роль в этом процессе длины кругляка и его первоначальной влажности. Г. Брахман

72991. **О сульфитной варке сосновой древесины. Розенбергер Н. А.**, Бум. пром-сть, 1956, № 6, 5—9

Приведен режим варки в одну ступень с натриевым или аммониевым основанием. Наилучшие результаты дает двухступенчатый способ при высокой т-ре с бисульфитом натрия в первой ступени (при 160° в течение 2 час.) и доварке во второй ступени с сульфитной к-той, содержащей растворенный SO_2 (т-ра 130°, начальная конц-ия всего SO_2 73 *г/л*, продолжительность 3 ч. 30 м.). Для регенерации сульфитных солей натрия рекомендуется применение ионообменных смол. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 13655. Л. Михеева

72992. **Производство сульфитной целлюлозы с применением в варочной жидкости бисульфита аммония. III. Опреску** (Fabricarea celulozei sultit cu alte baze decît baza de calciu. (III). Oprescu G.), Ind. lemn. celul. şi hîrt., 1956, **5**, № 1, 26—32 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены отдельные фазы технологич. процесса. Приведены технологич. схемы современных установок и технич. характеристика отдельных аппаратов. Использование бисульфита аммония позволяет расширить сырьевую базу путем использования лиственницы. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 32680. Г. Маркус

72993. **Кислотность при сульфитной варке. Рюдхольм** (Aciditeten under sulfitkoket. Rydholm Sven), Svensk papperstidn, 1954, **57**, № 12, 427—436 (шведск.; рез. англ., нем.)

72994. **Осаждение сульфитных щелоков известью при высоких температурах. Клейнерт** (Precipitation of sulphite waste liquor with caustic lime at high temperatures. Kleinert Theodor N.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 12, 120—124 (англ.)

Исследовалось влияние времени (1—6 час.) и т-ры (150—350°) на процесс осаждения органич. в-в сульфитных щелоков известковым молоком (30 и 80 *г/л*). Показано, что осаждение происходит быстро $\sim$ 20—60 мин., дальнейшее увеличение времени нагревания приводит к снижению выхода органич. в-ва вследствие термич. деструкции. Анализ осажденных при различных т-рах в-в показывает, что с повышением т-ры понижается содержание золы и падает содержание органич. в-ва. С повышением т-ры в пределах 150—250° повышается содержание $CaSO_3$ за счет расщепления лигносульфоновых к-т, но с повышением т-ры $> 250°$ содержание $CaSO_3$ быстро снижается в результате частичного восстановления $CaSO_3$ органич. в-вами до CaS. При т-ре $> 200°$ наблюдается быстрое снижение содержания метоксильных групп в продукте с образованием кислых фенольных групп. При этом уменьшается выход органич. в-ва, снижается его мол. вес и повышается растворимость в органич. р-рителях. Полученные продукты отличаются термопластич. и термореактивными свойствами и могут быть использованы как сырье для хим. переработки. М. Гольдштейн

72995. **О влиянии сульфита и тиосульфата натрия при щелочной варке целлюлозы. Карливан В. П.**, Zinatniskie raksti. Latv. univ. PSRS augstakas izglitibas ministrija, Уч. зап. Латв. ун-та, 1956, **9**, 199—205

Показано, что сульфид-Na и добавка S к щелоку способствуют делигнификации, улучшению степени провара и снижению содержания лигнина в целлюлозе; показатели механич. прочности отливок улучшаются; присутствие сульфита и в особенности тиосульфата-Na вызывает торможение варки. Сделан вывод, что при произ-ве крафт-целлюлозы присутствие некоторого кол-ва сульфита и тиосульфата-Na в варочном щелоке допустимо; в случае произ-ва белимой сульфатной целлюлозы присутствие их нежелательно, так как возникают трудности при отбелке: увеличивается расход отбеливающих реагентов. А. Хованская

72996. **Сульфатная варка для получения легко белимой крафт-целлюлозы и целлюлозы для картона. Бишоп** (Kraft cooking for easy bleaching and board pulps. Bishop Fred W.), Paper Mill News, 1956, **79**, № 12, 58, 60; Paper Ind., 1956, **37**, № 10, 938—939 (англ.)

Установлено, что для получения целлюлозы высокого качества конц-ия варочного щелока должна быть высокой, должен быть обеспечен быстрый подъем давления и выдувка массы производиться сразу же по окончании варки. Сульфидность варочного щелока должна поддерживаться в пределах 12—15%. Целлюлоза из весенней древесины обладает более высокими физич. свойствами. Л. Михеева

72997. **Вискозная целлюлоза из бамбука. Гохел, Тхория** (Rayon grade pulp from bamboo. Gohel V. P., Thoria L.), Indian Pulp and Paper, 1956, **11**, № 1, 33—36 (англ.)

Щепу бамбука гидролизовали водой и (или) паром, а затем варили сульфатным способом (индийский пат. 51937). Полученную целлюлозу (Ц) отбеливали. Выход беленой Ц 32—34%; состав (в %): зольность 0,1, содержание пентозан 3,46, α-Ц 96,5; β-Ц 0,7; γ-Ц 2,8; в-в, экстрагируемых спирто-бензольной смесью (1 : 1) 0,3; степень полимеризации 820. Штапельное волокно и шинный корд, выработанные из вискозного волокна, полученного из бамбуковой Ц, имели соответственно сопротивление разрыву 2,4—26 *г/денье* и 4,85 *г/денье*. Удлинение штапельного волокна выражалось в 20—22%. Л. Михеева

72998. **Делигнификация растительных материалов с помощью гидротропных растворов. I. Механизм делигнификации. Тренар, Эмри** (Delignification des vegetaux par les solutions hydrotropiques. I. Mecanisme de la delignification. Traynard Ph., Eymery A.), Holzforschung, 1955, **9**, № 6, 172—177 (франц.; рез. нем.)

При обработке растительных материалов гидротропными р-рами получена целлюлоза для бумаги высшего качества и выделен лигнин (Л), приближающийся по свойствам к природному. Обработка древесины тополя в одинаковых температурных условиях (140°) и по времени (8 час.) в автоклаве водой, негидротропным 40%-ным р-ром ацетата Na и 40%-ным гидротропным р-ром бензоата Na показала, что выделение Л протекает в 2 стадии: сначала под действием воды при pH $\sim$7 разрушаются хим. связи Л с полиозами древесины, вслед за этим немедленно происходит

XUM

физ.-хим. процесс выщелачивания Л под действием гидротропного р-рителя. Ю. Вендельштейн

72999. Симпозиум по отбелке целлюлозы. Талвар, Мак-Доннелл (Symposium on bleaching. Talmar Krishan K., McDonell Leo F.), South Pulp and Paper Manufacturer, 1955, **18**, № 11, 44, 46—48, 50, 97 (англ.)

Международный симпозиум, посвященный теоретич. вопросам отбелки целлюлозы, состоявшийся в сентябре 1955 г. в США. Краткий отчет по докладам и дискуссиям. Л. Михеева

73000. Отбелка древесной массы с помощью перекиси. Бейер (Peroxide bleaching of groundwood. Bayer J.), Tappi, 1956, **39**, № 5, A180—A182 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 56076 Л. М.

73001. Отбелка древесной целлюлозы. Шурц (Das Bleichen von Holz-Zellulose. Schurz J.), Österr. Papier-Ztg., 1956, **62**, № 6, 13, 15 (нем.)

Подробно рассмотрены процессы отбелки целлюлозы хлором, гипохлоритом, двуокисью хлора и перекисями. Г. Брахман

73002. Исследование последней стадии отбелки перекисью целлюлоз щелочной варки. Мак-Юэн, Шелдон (Development studies on last stage peroxide bleaching of alkaline pulps. McEwen Robert L., Sheldon Fred R.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 8, 109—115 (англ.)

73003. Техническое применение перекисей в процессе отбелки крафт-целлюлоз с западного побережья (США). Мак-Юэн, Эриксон, Уолсет (Commercial application of peroxides in the bleaching of West Coast kraft pulps. McEwen J. M., Erickson A. E., Walseth O. S.), Tappi, 1955, **38**, № 10, A162—A168 (англ.)

Обобщен опыт применения перекисной отбелки целлюлозы по четырехступенчатой и шестиступенчатой схемам; определены целесообразность и эффективность применения Na_2O_2 и гипохлорита в различных стадиях отбелки. Л. Михеева

73004. Разрушение волокон при их растворении, как результат процесса набухания. Йййме, Хардерс-Штейнхейзер (Zerfallstormen bei der Auflösung von Fasern als Auswirkung der Quellungsdynamik. Jayme Georg, Harders-Steinhäuser Marianne), Das Papier, 1956, **10**, № 13—14, 282—286 (нем.)

Обзор. Библ. 29 назв.

73005. Ацетофталевые эфиры целлюлозы. Климова О. М., Берштейн В. А., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 12, 1849—1855

Ацетофталевые эфиры целлюлозы (**I**) получают при действии на вторичную ацетилцеллюлозу (53% ацетилов) фталевого ангидрида в присутствии пиридина. Наибольшее кол-во фталильных остатков присоединяется при 60°. Кол-во фталильных остатков в **I** изменяется в зависимости от температурного режима и продолжительности р-ции. При соотношении фталевый ангидрид : ацетилцеллюлозы — 8 : 1 и выше наблюдается переэтерификация; при длительном нагревании реакционной смеси начинается отщепление фталильных групп (кол-во ацетилов при этом не изменяется). **I** недостаточно термостойки, особенно при т-рах выше 80—100°, термостабильность их уменьшается с увеличением содержания фталильных групп. **I** растворимы в ацетатах, ацетоне, спиртобензольных смесях, пиридине, диоксане, уксусной к-те. Полученные пленки обладают прозрачностью и эластичностью. Отмечена возможность получения трехмерных производных целлюлозы, вследствие наличия в **I** большого кол-ва свободных карбоксильных групп. Л. Михеева

73006. Пространственное распределение заместителей в метилцеллюлозе. Курияма, Михара, Эгасира (纖維素のメチル化反應の初期における置換基の分布狀態の變化. 栗山捨三, 三原啓介, 江頭庄八), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 11, 849—852 (японск.)

Метилирование целлюлозы 3 молями $(CH_3)_2SO_4$ проводят в C_6H_6 при 25° и различной продолжительности р-ции (до 7,5 часа). Определена степень замещения. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 42962. Л. Антик

73007. Терозиновый метод, принцип обработки сырого таллового масла. Уолден (Terosin method, a principle of processing crude tall oil. Walden E.), Paperi ja puu, 1956, **38**, № 4, 230 (англ.)

Смоляные к-ты (СК) сырого таллового масла (ТМ) имеют т. кип. > жирных к-т (ЖК) и значительно менее устойчивы, чем ЖК; при высокой т-ре происходит крекинг и их полимеризация с образованием пека. При селективной перегонке ТМ ЖК отгоняют при возможно низкой т-ре, не перегоняя СК; продолжительность перегонки, а вместе с нею и степень полимеризации СК значительно уменьшается. На одном из сульфатцеллюлозных з-дов запроектирована установка для получения дешевого канифольного клея. Сырое ТМ фракционируют на вакуум-колонне на 3 фракции: 1) неомыляемые в-ва, 2) ЖК с 10% СК, 3) остаток, по фирменному названию «терозин»; клеющая способность терозина такая же, как у лучших канифольных клеев, процесс получения несложен. В. Высотская

73008. Быстрый и точный метод определения в целлюлозной массе целлюлозы, устойчивой к действию щелочи. Сатерленд (A rapid and accurate method for the determination of alkali-resistant cellulose in pulp. Sutherland J. W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 8, 113—118 (англ.)

Различные методы определения α-целлюлозы подвергнуты сравнительному испытанию на большом числе образцов в 6 лабораториях (240 образцов в каждой лаборатории). Комиссия решила, что в качестве стандартного метода для определения ожидаемого выхода целлюлозы в вискозном процессе наиболее подходит метод ARC, предложенный Чарльзом (РЖХим, 1956, 59953). Целлюлозу диспергируют в 21,5%-ном р-ре NaOH. Нерастворившуюся в щелочи часть отфильтровывают и промывают небольшим кол-вом р-ра NaOH той же конц-ии. Путем окисления $K_2Cr_2O_7$ (**I**) определяют по отдельности целлюлозу, растворившуюся в щелочи (в фильтрате) и нерастворившуюся в щелочи (в остатке). Отношение кол-ва **I**, затраченного на окисление нерастворившейся целлюлозы, к общему кол-ву **I**, израсходованного на обе порции, выраженное в процентах, определяет кол-во целлюлозы, устойчивой к действию щелочи. Метод прост и не требует сложного оборудования. В. Высотская

73009. Применение кондуктометрического метода анализа для определения содержания натрия в каустизационном шламе. Камерон (Application of the conductometric method to routine sodium analysis of caustic sludge. Cameron James W.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1956, **19**, № 1, 107—108, 114; Tappi, 1955, **38**, № 12, 165A—166A (англ.)

Описан способ определения содержания натрия в каустизационном шламе, основанный на принципе измерения удельной электропроводности жидкой фазы шлама при помощи прибора «Solu-Bridge RD-P4 с камерой из жесткой резины. Содержание Na_2O определяют по заранее подготовленной номограмме. Прибор рассчитан на определенное удельное сопротивление в диапазоне 400—7000 *ком*, конц-ия

XUM

испытуемых р-ров должна быть в пределах 0,05—2,5% Na_2O (по весу). М. Белецкая

73010. Определение качества технической карбоксиметилцеллюлозы. Штавиц (Die Qualitätsprüfung technischer Carboxymethylcellulosen. Stawitz J.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 5, 102; № 6, 125 (нем.)

Описаны методы определения: содержания волокна, вязкости, степени замещения, pH, NaCl, Na_2SO_4. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 66864. Ф. Неволин

73011. 50-летие канадской целлюлозно-бумажной промышленности. Тернер, Стивенсон (Fifty years with the Canadian pulp and paper industry. Turner John S., Stephenson J. Newell), Tappi, 1954, **37**, № 6, 14A, 16A, 18A, 20A, 22A, 24A, 28A, 30A, 32A, 34A, 36A, 38A, 40A, 42A, 44A, 46A, 48A, 50A, 52A (англ.)

Приведены данные, характеризующие развитие целлюлозно-бумажной пром-сти Канады за период 1928—1952 гг. и за период 1902—1027 гг. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 59175. М. Белецкая

73012. Исследование оседания суспензий целлюлозы и древесной массы. II. Силадьи (Papíripari nyersanyagok ulepedési vizsgálata (II). Szilágyi Otto), Papír. és nyomdatechn., 1955, **7**, № 11, 356—359 (венг.)

Проведены опыты с различными целлюлозами (натронная, сульфатная) и древесной массой с применением производственной воды. При увеличении добавок сернокислого глинозема 0—125% (от веса волокон) скорость оседавия увеличивается с 9,1 до 69 *мм/мин* (при 1,9 *г/л* целлюлозы) и с 2 до 15,6 *мм/мин* (при 3,75 *г/л* целлюлозы). Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 59176. Г. Юдкович

73013. Связующие, улучшающие свойства бумаги и связывание волокон. Суонсон (Beater adhesives and fibre bonding — the need for further research. Swanson John W.), Paper-Maker (Ebgl), 1956, **132**, № 1, 46—51 (англ.)

Обзор. Библ. 175 назв. Предыдущее сообщение. см. РЖХим, 1957, 24966. А. Х.

73014. Отверждение смолы в бумаге тепловой радиацией. Далхейм, О'Нил, Станнетт (The curing of paper-resin combinations with radiant heat. Dalheim S., Neil F. W., Stannett V. T.), Tappi, 1956, **39**, № 4, 234—238 (англ.)

Установлено, что смолы: мочевиноформальдегидная, меламиноформальдегидная и фенолформальдегидная отверждаются тепловой радиацией в течение 2 сек. Прочность бумаги, обработанной таким образом, по сравнению с бумагой, обработанной продолжительное время при 100 или при 200°, повышается. У бумаг, покрытых сополимерами бутадиена и акрилонитрила или бутадиена и стирола, при обработке тепловой радиацией наблюдалось разрушение покрытия. М. Белецкая

73015. О влиянии гуминатов на свойства бумажного полотна. Яйме, Хехлер (Ueber den Einfluß von Huminaten auf die Eigenschaften von aus Papierzellstoffen gebildeten Blättern. Jayme Georg, Hechler Erwin), Wochenbl. Papierfabr., 1956, **84**, № 11-12, 427—438 (нем.)

Исследовано (фирмами «Zschimmer & Schwarz A.-G.» и «Farbwerke Wilh. Urban G. m. b. H.») влияние добавок гуминатов в массу на размол и механич. прочность бумаги и выявлены оптимальные условия проведения процесса окраски (осаждающие реагенты, pH среды, возможность использования оборотной воды, место введения добавок и т. д.). Приведен обзор ранее проведенных работ. Описан процесс произ-ва гуминатов. М. Белецкая

73016. Дистанционное измерение веса единицы площади поверхности бумажного полотна при помощи β-лучей. Фибигер (Über die berührungslose Messung des Flächengewichtes bewegter Papierbahnen mit Hilfe von Betastrahlen. Fiebiger Harald), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 11, 452, 454—456, 458—459 (нем.)

73017. Применение фильтровальной бумаги в производстве и лаборатории. Грюне (Filtrierpapiere als Werkstoff in Betrieb und Laboratorium. Grüne A.), Allgem. Papier-Rundschau, 1956, № 12, 677, 680—682 (нем.)

Рассмотрены задачи фильтрования; описано сырье для фильтровальных бумаг (ФБ) и картона, приготовление ФБ, теория фильтрования с помощью ФБ, хим. и технич. методы испытания ФБ, ФБ и картоны, применяемые в лаборатории и в произ-ве — технич. фильтры, ФБ особого назначения, ФБ для аналатич. целей, твердые фильтры, клинич. ФБ и фильтры, не пропускающие бактерий. Ю. Вендельштейн

73018. Применение смол и термопластов в производстве бумаг с покрытием и специальных сортов бумаги. Бедюно (L'emploi des résines et des plastiques synthétiques dans la fabrication des papiers couchés et des papiers spéciaux. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1956, **59**, № 1222, 63—68; № 1223, 106—109, 117 (франц.)

Обзорная статья. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 45509. Ю. В.

73019. Некоторые наблюдения над прозрачностью бумаг с печатью. Вевер (Enkele ervaringen over de doorschijnendheid van drukwerk. Wever G.), Papierwereld, 1956, **10**, № 10, 227—231 (гол.)

Определяли сравнительную величину отражения света от подложенной под бумагу (Б) белой или черной пластинки. Отражение самой белой пластинки соответствует 100% прозрачности. С этой величиной сравнивали прозрачность накладываемого на черную пластинку образца испытуемой Б. Разность результатов обоих измерений принимали за прозрачность Б. Для измерения прозрачности покрытой печатью Б в аппарат ставили лист испытуемой Б печатью вниз и измеряли отражение так же, как оно измерялось при подставленной черной пластинке. Величины прозрачности получали в этом случае большие, чем при отражении черной пластинкой. Замечено, что в течение первых минут после нанесения краски показатель прозрачности быстро возрастает. Последние факты позволяют экспериментально подбирать характеристику печатной краски для каждой данной Б. М. Нагорский

73020 К. Современное целлюлозно-бумажное производство. Изд. 3-е. Ред. Калкинс (Modern pulp and paper making. 3rd ed. rev. Ed. Calkins John Burgess. New York, Reinhold, 1957, 556 pp., ill., 10 doll.) (англ.)

73021 К. Обработка бумаги Брабец (Úprava papíru. Brabec Josef. Praha, SNTL, 1956, 102 s., ill, 4.50 Kčs.) (чешск.)

73022 П. Циклический способ регенерации циклогексиламина при выделении смоляных кислот. Бабаян (Cyclic re-use of cyclohexylamine in rosin acids separation. Babayan Vigen E.) [Ridbo Lab., Inc.]. Канадск. пат. 519260, 6.12.55

Для выделения смоляных к-т (СК) р-р смеси, содержащей их (напр. талловое масло или канифоль), обрабатывают циклогексиламином (I), причем в случае таллового масла применяют I в кол-ве, достаточ-

XUM

ном для взаимодействия с СК и жирными к-тами, в случае канифоли — несколько меньшее кол-во; продукт р-ции I с СК гидролизуют водн. р-ром к-ты, выделившиеся СК отделяют от водн. р-ра соли I и к-ты, примененной для гидролиза, прибавляют щелочь для образования водн. р-ра соли этой к-ты и I, вытесненного щелочью (причем конц-ия продуктов р-ции должна быть ниже 1н.); полученный р-р смешивают с р-ром смеси СК для повторного применения I.

Ю. Вендельштейн

73023 П. Процесс производства кристаллической глюкозы путем гидролиза целлюлозных материалов. Шпехт (Process for the production of crystalline glucose by hydrolysis of cellulosic material. Specht Hugo) [Deutsche Bergin-A.-G.]. Канад. пат. 516927, 27.09.55

Гидролиз древесины производят в две ступени. На 1-й ступени древесину гидролизуют разб. H_2SO_4 или HCl при 110—140°, после чего гидролизат отделяют от непрогидролизованной древесины для удаления углеводов, негидролизуемых до глюкозы. Остаток вторично гидролизуют конц. HCl при 110—140° в течение 1—2 час., доводя к концу процесса содержание сахара в р-ре до 10—25% и конц-ию HCl до 0,5—2,5%. Полученный р-р пропускают через ионит для удаления HCl и сгущают, получая сироп, из которого выкристаллизовывается глюкоза. Т-ра вторичного гидролиза должна быть тем выше, чем ниже конц-ия к-ты.

Н. Баканов

73024 П. Способ приготовления огнестойкого целлюлозного материала и раствора (Method of and solution for imparting fire resistance to cellulosic material) [Titan Co., Inc.]. Англ. пат. 723451, 9.02.55

Процесс, описанный в пат. 698742 (РЖХим, 1956, 55854), применим к волокнистым целлюлозным материалам, отличным от ткани, напр.; волокно *Ceiba pentandra*, конопля, древесина, древесная мука, опилки, прессованные плиты, картон, бумага и вата. Древесную муку после выдерживания в р-ре, указанном в пат. 698742, обезвоживают на фильтрпрессе. Этот материал частично подсушивают и при постоянном перемешивании погружают в водн. р-р Na_2CO_3, затем снова отпрессовывают и высушивают.

Л. Михеева

73025 П. Способ и приспособление для отбелки целлюлозы. Кнопф (Verfahren und Vorrichtung zum Bleichen von Zellstoff. Knopf Erich) [Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G., Erich Knopf, Max Steinschneider]. Пат. ФРГ 948299, 30.08.56

В процессе отбелки целлюлозу, подводимую под давлением в инжектор, разделяют на множество струй; а подводимый к инжектору Cl_2 всасывают или нагнетают в промежуточные между струями пространства. Патентуется также конструкция инжектора с соплом, на отверстие которого насаживается мундштук с множеством отверстий, через которые обрабатываемый материал выбрасывается в виде множества струй. Приложены схемы инжектора и насадок.

Ю. Вендельштейн

73026 П. Способ получения высококонсистентных продуктов из водорастворимых смешанных эфиров целлюлозы. Бортенхейер, Нейрот (Sätt för framställning av högkonsistenta produkter ur vattenlösliga cellulosablandetrar. Barthenheier J., Neuroth H.) [Kalle und Co. A.-G.]. Швед. пат. 150960, 2.08.55

Указанные продукты готовят из водорастворимых смешанных эфиров целлюлозы — β-оксиэтиловых и алкиленовых (преимущественно метиленовых), содержащих в молекуле COOH-группу и ⩽ 10% $HOCH_2CH_2O$-группы, 0,5—3,5% связанного Na и соли многовалентных металлов, Ag или Hg.

М. Нагорский

73027 П. Способ получения лигнина из черных щелоков (Procédé pour la préparation de la lignine à partir des liqueurs noires) [Inventa O.-G. für Forschung und Patentverwertung]. Франц. пат. 1112129, 08.03.56

Лигнин (Л) из черных щелоков (ЧЩ) непрерывно осаждают CO_2 путем начального насыщения CO_2 под давлением при обычной т-ре и последующего нагревания. Пример. 4,5 *л/час* ЧЩ (*d* 1,100, содержащего 4,9% Л) пропускают через вертикальную трубку емк. 2,1 *л*, при одновременной подаче насосом в том же направлении 12 *м³/час* CO_2, под давлением (1 ступень). Насыщение происходит на холоду, а затем насыщенный CO_2 ЧЩ поступает в нагретую до 100—120° вторую трубку (II ступень), после чего жидкость собирается в сепараторе, в котором происходит осаждение Л. За час отбирается ~ 1,5 *л* жидкого продукта со взвешенным Л, остальная часть жидкости и газ после добавления свежего ЧЩ и CO_2 возвращаются в процесс. Взвешенный Л отделялся фильтрованием или центрифугированием; выход после промывания и сушки 4,5% от веса переработанного ЧЩ. Процесс может проводиться в двух последовательно соединенных трубках, из которых первая остается холодной, а вторая нагревается, а также в колонке при подаче ЧЩ и газа противотоком. Щелочь получается в виде карбоната и бикарбоната и может регенерироваться после удаления Л.

Н. Рудакова

73028 П. Получение бумаги или материала, подобного бумаге (Manufacture of paper or paperlike material) [Wiggins Teape & Co.]. Англ. пат. 695714, 19.08.53

Для изготовления бумаги и т. п. изделий белковые волокна, полученные напр. из казеина, бобов сои или земляного ореха, размалывают до 6-*мм* длины или короче; для набухания волокна прибавляют щелочь, напр. 1,5% NaOH или 4—5% Na_2CO_3 или KOH или NH_4OH, и формуют на обычных машинах. Белковые волокна могут служить связующим материалом для вискозных, стеклянных, ацетилцеллюлозных или шерстяных волокон.

Ю. Вендельштейн

73029 П. Проклеивание или поверхностное покрытие древесины или подобных ей материалов бумагой, пропитанной смолистым продуктом конденсации. (Glueing or surface coating of wood or similar material with paper impregnated with a resinous condensation product) [Henkel & Cie Ges.]. Англ. пат. 718916, 24.11.54

Бумагу пропитывают или покрывают пленкой продукта конденсации, получаемого совместной конденсацией фенола или его гомологов, фенол сульфокислоты или его гомологов с формальдегидом (I), затем прибавляют меламин и новое кол-во I. В примерах частично сульфированный крезол конденсируют при 95° и pH 8 с I, добавляют крезол и I и конденсируют при 95° и pH 7,8, после чего прибавляют меламин и I и продолжают конденсацию при 80° и pH 6,5—7,0.

Ю. Вендельштейн

См. также: Химия древесины кипариса 71738. Состав камеди *Prioria* 71744. Термодинамич. свойства ацетона 71073. Окисление р-ров ук. к-ты 71201. Терпены, их свойства, производные 71512, 71561—71563, 71731—71737. Определение к-т и сложных эфиров в спирте 71152. Ректификация спирта 73149. Дилатометрич. измерения на гелях трибутирата и нитрата целлюлозы 71847. Использование карбоксиметилцеллюлозы 71877, 73086. Методы определения SO_2, S, OH-групп 71946, 71963, 71964, 71966. Упаковка из ацетилцеллюлозы 72862. Покрытия для бумаг 72911. Обезвреживание воздуха от газов сульфатцел. произ-ва 73529. Техника безопасности 73530, 73539.

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

73030. **Об альгиновой кислоте. Сообщение I. Эфиры альгиновой кислоты и частично этерифицированный альгинат кальция (как вещество и волокно). Ульрих, Штрёмштад** (Über Alginsäure. I. Mitt. Alginsäureester und partiel verestertes Calciumalginat (in Substanz und als Textilfaserstoff). Ulrich H. M., Strömstad St.), Österr. Chem.-Ztg, 1956, **57**, № 17-18, 233—242 (нем.)

Методы получения и свойства различных эфиров альгиновой к-ты (I) и исследование р-ции I со спиртами в присутствии H_2SO_4 (0,025 н.). При проведении р-ции с предварительным набуханием I в спирте и при кипячении в спирте в течение 3 час. степень этерификации составляет 45,5, 31,9, 15,6% для CH_3OH, C_2H_5OH и *н*-C_4H_9OH соответственно. Если проводить р-цию без нагревания (6 дней) или применять сухую I, степень этерификации значительно снижается. При нагревании альгината Ca (II) с C_2H_5Br в сухом ацетоне степень этерификации составляла 22,1% (для II в виде набухшей пленки) и 18% (в виде набухшего волокна); при использовании воздушно-сухого набухшего порошка II степень этерификации 0,32 и 8,12%. При действии газообразного CH_3Cl (6 дней) максим. степень этерификации составляет 9,9%. Частично этерифицированное волокно из II, содержащее 18% групп C_2H_5, по текстильным свойствам не имеет заметных преимуществ перед исходным волокном. Библ. 26 назв.

В. Векслер

73031. **О внутренних механических напряжениях искусственно формуемых волокон. Котина В. Е., Шелепень И. Н.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 4, 17—19

Изучались условия формования волокна нитрон из полиакрилонитрила. Найдено, что характерная для этого волокна пористость возникает не только в результате возникновения пузырьков р-рителя (диметилформамида) при прядении в коагуляционную ванну с т-рой, близкой к т-ре кипения диметилформамида, но и в результате образования в процессе формования волокна жесткой поверхностной рубашки, не способной к деформации под воздействием внутренних механич. напряжений, возникающих в волокне в связи с удалением р-рителя. Модельные опыты, проведенные в условиях свободного вытекания струи прядильного р-ра в различные осаждающие среды, и микроскопич. исследования полученных волокон показали, что коагуляция прядильного р-ра полиакрилонитрила в воде сопровождается образованием жесткой поверхностной рубашки, что приводит к рыхлой пористой структуре волокна. При прядении в другие ванны (глицерин, адипиновая и олеиновая к-ты) образуется эластичная поверхностная рубашка, которая, деформируясь под влиянием внутренних напряжений, обусловливает более плотную структуру волокна. Наиболее пригодно для волокна нитрон пряление в органич. осадительные ванны с т-рой 80—100°. Элементарные волокна высоких номеров более макрооднородны, чем волокна низких номеров.

Р. Муромова

73032. **Такрил, новое синтетическое волокно в Швеции. Лепсиус** (TACRYL, eine neue vollsynthetische Faser in Schweden. Lepsius), Kunststoff-Rundschau, 1956, **3**, № 11-12, 429—430 (нем.)

Новое шерстеподобное акриловое волокно Такрил выпускается в Швеции. Волокно Такрил прядется по мокрому способу из р-ра в смеси алифатич. соединений и имеет следующие свойства (для нормального и упрочненного соответственно): разрывная прочность 3,2 и 5,0 *г/денье*, удлинение 40 и 25%, модуль 0,5 и 0,6 *г/денье*, теплопроводность 0,92. Волокно Такрил применяется в чистом виде и в смесках для изготовления верхней и нижней одежды, для трикотажных изделий, постельного белья и как шерстеподобный наполнитель, напр. для набивки теплых одеял.

Р. Муромова

73033. **Полярографическое определение степени зрелости вискозы. Печеный** (Polarografické stanovení zralosti viskosy. Pečený R.), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 5, 207—209 (чешск.)

Разработаны 2 метода (с цитратным и щел. буферами) для полярографич. определения величины γ ксантогената целлюлозы (степени зрелости вискозы) на полярографе типа Гейровского. Отчетным электродом служил каломельный, определение проводилось в атмосфере N_2 и постоянной т-ре. Высота полярографич. волн зависит от величины γ: в щел. буфере эта зависимость прямая, в цитратном — обратная; это связано скорее всего с характером диссоциации каталитически активных частиц. Точность получаемых кривых ±2%. Полученные результаты проверялись титрованием вискозного р-ра по Готтенроту и йодометрич. титрованием осажденного ксантогената целлюлозы.

З. Бобырь

73034. **Альгинатное волокно. Части 1, 2. Цутибаяси, Сиотани, Каваи** (アルギン酸纖維について. I, II. 土林貞雄, 鹽谷弘, 河井和男), 纖維學會誌, Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, **12**, № 6, 430—433; № 7, 500—503 (японск.)

1. Na-соль альгиновой к-ты растворяется в воде, образуя вязкий р-р. Волокно формуют в кислотной или солевой ванне, чаще всего в р-ре $CaCl_2$. В последнем случае образуется волокно из альгината Ca (I), которое неустойчиво в мыльных и щел. р-рах. Вместо солей Ca иногда применяют соли Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Be^{2+}. Приведена характеристика волокон из альгината различных металлов и поперечные срезы волокна из I с различным содержанием альгината Na (5—8%).

2. Применение альгинатного волокна в виде штапеля, для медицинских целей, в качестве связывающих в-в, в ткачестве. Приведены условия удаления из ткани I р-ром NaOH. Полнота удаления I зависит от т-ры и конц-ии NaOH, последняя, в свою очередь, определяется кол-вом I в ткани. Добавка NaCl к р-ру NaOH снижает вязкость р-ра I и способствует лучшему его удалению из ткани.

Ким-Хван

73035. **Неравномерность вискозного волокна по номеру. Коцян** (Nestejnoměrnost jemnosti vláken viskosové stříze. Kocian Václav), Textil, 1954, **10**, № 1, 11—14 (чешск.)

Подробно рассмотрены причины неравномерности номера вискозного волокна (главным образом в результате закупорки отверстий фильеры), влияние неравномерности на качество волокна (в частности, при крутке) и меры борьбы с нею (тщательный уход за фильерами). Исследована прочность отдельных волокон при приложении нагрузки вплоть до разрыва. Степень неравномерности определяется по ф-ле: $N\% = 2n(P_q - p_q)/\zeta P_q$, где P_q — среднеарифметическое из результатов определения прочности отдельных волокон, p_q — среднеарифметическое результатов испытания волокон, прочность которых ниже средней величины, n — кол-во испытаний, давших значение прочности ниже средней величины, ζ — общее кол-во опытов по определению прочности волокон.

З. Бобырь

73036. **Дискуссия по статье: Кьюсик, Херл «Электрическое сопротивление синтетических и ацетатных волокон». Дюмон. Ответ автора.** (The electrical resistance of synthetic and cellulose acetate fibres. Dumon R., Athor's reply. Hearle I. W. S.),

J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 1, T35—T37 (англ.)

Отмечается, что электрич. свойства полиамида рильсан, влагопоглощение которого не превышает 2%, значительно менее зависят от относительной влажности, чем это указано в статье (РЖХим, 1957, 10089). В ответе автора поясняется, что данные, приведенные Дюмоном, относятся к отливкам из рильсана, в то время как в работе испытывалось волокно рильсан, возможно недостаточно отмытое от антистатич. шлихты, влагопоглощение которого значительно больше величины, указываемой Дюмоном. Р. Муромова

73037. Определение относительной вязкости волокна найлон 66 в 90%-ной муравьиной кислоте. Смит (Determination of relative viscosity of nylon 6.6 yarn in 90% formic acid. Smith A. S.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 3, T86—T97 (англ.)

На основании анализа результатов большого числа определений относительной вязкости (ОВ) найлоновых волокон в р-рах в *м*-крезоле, описанным в работе методом в 90%-ной HCOOH (I), автор доказывает, что для серийных испытаний в производственной практике более быстрым, удобным и точным является метод определения ОВ с применением 90%-ной I, чем ранее описанные методы с применением в качестве р-рителя *м*-крезола (Boulton J., Jackson D. L. C., J. Soc. Dyers Col., 1943, 59, 21; 1945, 61, 40). ОВ 8,40%-ных р-ров найлонового волокна в 90%-ной I рассчитывается по ф-ле: (ОВ) $= FC_1t_1$, где F — константа, равная 0,751, C_1 — константа вискозиметра, t_1 — время истечения р-ра. Р. Муромова

73038 К. Синтетические волокна, обработка и использование в промышленности. Сборник. Часть II. Пиллер, Травничек (Synthetická vlákna, zpracování a použití v průmyslu. Sborník. 2. díl. Piller Bohumil, Trávníček Zdeněk. Praha, SNTL, 242 s., il., 16.70 Kčs.) (чешск.; рез. русск., нем.)

73039 К. Новое в ткачестве и отделке вискозного волокна (Noutăti în ţesătorie, finisaj, industria viscozei. Bucureşti, Ed. C. C. S., 1956, 104 p., 1.50 lei) (рум.)

73040 Д. Изучение механических свойств целлюлозных волокон при малом содержании влаги. Сулейманова З. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. ин-т шин. пром-сти, М., 1956

73041 П. Способ регенерации капролактама из полиамидов, полученных из капролактама или ε-аминокапроновой кислоты. Зоммер (Verfahren zur Rückgewinnung von Caprolactam aus Polyamiden, die aus Caprolactam bzw. ε-Aminocapronsäure hergestellt worden sind. Sommer Erwin) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 950726, 18.10.56

Патентуется непрерывный способ регенерации капролактама (I) путем нагревания отходов полиамидов до 200—400° в присутствии нелетучих органич. или неорганич. к-т или щелочей при атмосферном давлении и отгонки образующегося I, причем нагревание и отгонка осуществляются с помощью перегретого водяного пара. В качестве к-т могут применяться бензолсульфокислоты, *n*-толуолсульфокислота, адипиновая и фосфорная к-ты, в качестве щелочей — гидроокиси щел. металлов. Весовое соотношение полиамида к к-те или щелочи, которое может быть от 3 : 1 до 15 : 1 (преимущественно 10 : 1), поддерживается постоянным периодич. добавлением новых порций отходов полиамида по мере отгонки образующегося I с водяным паром. Перегоняющийся дистиллат — бесцветный прозрачный р-р, содержащий до 35% чистого I, который снова может применяться для полимеризации, без дополнительной очистки, после упарки до конц-ии I 80—90%. Напр., к 10 *кг* неочищ. отходов полиамида прибавляют 2 *кг* фосфорной к-ты и через реакционный аппарат пропускают перегретый водяной пар с т-рой 300° в таком кол-ве, что в 1 мин. собирается 800 *г* дистиллата. При отгонке каждые 10 мин. добавляют 1 *кг* отходов. Дистиллат содержит только мономерный I в кол-ве до 10%. При проведении процесса в тех же условиях, но с добавкой 1 *кг* *n*-толуолсульфокислоты, дистиллат содержит 8% мономерного I. Или к 1 *кг* отходов добавляется 150 *г* твердого NaOH, смесь расплавляют и пропускают перегретый пар с т-рой 320° в таком кол-ве, что в 1 мин. собирается 60 *г* дистиллата. Каждый час добавляют 150 *г* отходов. Дистиллат содержит только мономерный I в кол-ве до 4%. Р. Муромова

73042 П. Способ производства нитей и пряжи на основе полиамидов. Хилл, Вуд (Sätt att framställa trådar och garn av polyamid samt sålunda framställ da tradar och garner. Hill A. A., Wood L.) [British Nylon Spinners Ltd]. Швед. пат. 150502, 28.06.55

Способ произ-ва пряжи и нитей на основе полиамидов, при котором образуется нить некруглого сечения с соотношением поперечных размеров ≥ 1,4, отличается тем, что р-р полимера с относительной вязкостью (отношением вязкостей при 25° 11%-ного р-ра полимера в 90%-ной HCOOH и 90%-ной HCOOH) ≥33 продавливают через фильеры и охлаждают в поперечном потоке воздуха. В. Дашунин

См. также: Изготовление поливинилхлоридных нитей в школьном опыте 70830. Химия высокомолекулярных соединений 71829, свойства 71837, 71845, 71852—71854. Изготовление пленки из регенерированной целлюлозы 72922. К. и. п. в произ-ве иск. волокна 73496. Растворимость хлопка в медно-аммиачном р-ре 72686.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

73043. Сообщение комитета литературных обзоров. 22-ой годичный обзор литературы по жирам, маслам и детергентам. II. Пискер (Report of the Literature Review Committee. 22 nd annual review of the literature on fats, oils, and detergents. II. Piskur M. M.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1956, 33, № 6, 240—263 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1957, 6377

73044. Состояние и задачи исследований в области выращивания масличных культур и улучшения качества жиров. Невядомский (Stan i potrzeby badań nad podniesieniem produkcji roślin oleistych i wartości technologicznej tłuszczów. Niewiadomski H.), Postępy nauk rolniczych, 1955, 2, № 4, 85—90 (польск.)

73045. К вопросу об определении масличности семян мелкосемянных культур. Чурилова Т. И., Маслоб.-жир. пром-сть,, 1956, № 8, 21—22

При определении масличности семян льна, конопли, periллы и рыжика, для устранения погрешности в определении влажности, происходящей из-за потери влаги при выделении сорной примеси, предложено образец, выделенный из среднесуточной пробы, делить на 2 части. Из одной части выделяют сорную примесь, а вторую — выдерживают на разборной доске столько же времени, сколько его расходуется на освобождение первой порции семян от сорной примеси. Влажность выдержанных таким образом семян определяют высушиванием до постоянного веса при 100—105°. На основании полученных данных производят пересчет масличности семян на фактич. влажность засоренных семян по ф-ле $X = [A(100 - a)(100 - b)]/$

/(100 — g) · 100, где X — масличность семян при фактич. сорности и влажности; A — масличность чистых семян при влажности образца; a — среднесменная влажность семян, поступающих в произ-во; b — сорность маслосемян; g — влажность образца семян при определении масличности. А. Бугоркова

73046. Некоторые проблемы, связанные с порчей масличных семян. Руккенштейн (Cîteva probleme privind alterarea semințelor oleaginoase. Ruckenstein C.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 12, 16—17 (рум.)

73047. Некоторые новые патенты в области жиропереработки. Жайе (Quelques brevets récents concernant les traitements des corps gras. Jaillet B. R., M-me), Oleagineux, 1957, **12**, № 2, 109—114 (франц.)

Краткое описание важнейших патентов последних 2—3 лет, касающихся различных способов обработки жиров и масел: гидролиза, расщепления, фракционирования (селективной экстракцией, кристаллизацией, образованием комплексных соединений с мочевиной, применением поверхностноактивных в-в), способов хим. обработки жиров и жирных к-т — гидрогенизации при низких т-рах и непрерывной гидрогенизации, приготовления катализаторов и их регенерации, получения жирных спиртов с длинной углеродной цепью, каталитич. этерификации, получения конц. моноглицеридов и их очистки, изомеризации, димеризации, пероксидации и эпоксидации, ацилирования, улучшения цветности дегидратированного касторового масла, получения ангидридов, хлоридов, амидов жирных к-т и др. Г. Фрид

73048. Экстракция растительных масел этиловым спиртом. III. Растворимость масла бабассу, кокосового, оливкового, пальмового, рапсового и подсолнечного масел в водном спирте. Рао, Арнольд (Alcoholic extraction of vegetable oils. III. Solubilities of babassu, coconut, olive, palm, rapeseed, and sunflomer seed oils in aqueous ethanol. Rao Rama Kanth, Arnold Sionel K.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 9, 389—391 (англ.)

Определялась растворимость масел в водн. этаноле по ранее описанной методике (РЖХим, 1957, 2755). Полученные результаты представлены в виде графиков «растворимость в вес.% — т-ра» для каждого масла отдельно. Критич. т-ра растворения линейно увеличивается при увеличении содержания воды в спирте. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 43051. В. Белобородов

73049. Химическое исследование масла семян *Bischofia javanica* Blume и *Antidesma diandrum* Roth. Масла семян семейства Euphorbiaceae. Часть II. Саркар, Чакрабарти (The chemical examination of the seed fats from Bischofia javanica Blume and Antidesma diandrum Roth. Seed fats of the Euphorbiaceae family.— Part II. Sarkar S., Chakrabarty M. M.), Sci. Culture, 1956, **22**, № 6, 336—337 (англ.)

Масло семян *B. javanica*, дерева, произрастающего в Индии, полученное экстракцией высушенных и измельченных семян (вес 100 шт. семян 0,44 *г*, содержание масла 21,4%) петр. эфиром (40—60°), имеет темно-коричневый цвет, $n^{25}D$ 1,4800, кислотное число (КЧ) 6,3 (% олеиновой к-ты), сапонификационный эквивалент (СЭ) 299,9; йодное число (ЙЧ) 174,6 (Вийс, 30 мин.), неомыляемых (Н) 0,4%. Смесь жирных к-т (ЖК), полученная из масла, после удаления Н исследована с применением УФ-спектроскопии. ЙЧ смеси ЖК 182,2; E (1%, 1 *см*) после изомеризации (170°, 15 мин.) при 268 *мμ* 282,9; E (1%, 1 *см*) после изомеризации (180°, 60 мин.) при 234 *мμ* 400,2; содержание к-т (в %): линоленовой (I) 50,98; линолевой (II) 11,82; олеиновой (III) 23,44; насыщ. (IV) 13,76. Масло семян *A. diandrum* (вес 100 шт. семян 1,16 *г*, содержание масла 10,2%), полученное таким же образом, имеет желтовато-зеленый цвет, $n^{25}D$ 1,4750, КЧ 1,6; СЭ 301,2; ИЧ 165,3; Н 0,4%. Смесь ЖК (ИЧ 167,2; E (1%, 1 *см*) после изомеризации при 268 *мμ* 263,8; E (1%, 1 *см*) после изомеризации при 234 *мμ* 399,3) содержит к-ты (в %): I 47,53, II 13,91; III 13,11; IV 25,45. Свойства масла *B. javanica* указывают на возможность применения его в произ-ве поверхностных покрытий. Часть I см. РЖХим, 1957, 21244. Н. Любошиц

73050. Окислительное высыхание масел и их производных в свете данных новых исследований. Микуш (Die oxydative Trocknung von Ölen und Ölderivaten im Licht neuer Forschungsergebnisse. Mikusch J. D. v.) Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 6, 141—145; № 7, 169—172 (нем.)

Рассмотрены механизм и скорость процесса высыхания масел в зависимости от строения жирных к-т масла и состава высыхающей смеси, а также вопросы окислительного высыхания, полимеризации и пленкообразования с точки зрения участия в этих процессах отдельных жирных к-т, триглицеридов и их производных, входящих в состав масла. Библ. 166 назв. Начало см. РЖХим, 1957, 28654. А. Верещагин

73051. Спектрофотометрия при анализе жиров и масел. Части I, II и III. Алерс (Spectrophotometry in analysis of oils and fats. Ahlers N. H. E.), Paint Technol., 1956, **20**, № 226, 237—241; № 227, 277—283; № 228, 324—328 (англ.)

Лекции в техническом колледже из цикла «Современные методы анализа масел, жиров и восков».

I и *II*. Применение УФ-, видимой и ИК абсорбционной и Раман-спектроскопии для определения непредельности масел, а также содержания в них сопряженных двойных связей. Описание некоторых современных спектрофотометров.

III. Спектрофотометрией можно определять следы элементов, отравляющих катализатор при гидрогенизации масел, а также кол-во карбонильных соединений в пищевых жирах. Очень ярко обнаруживается канифоль (в виде спирт. р-ра) в области 220—280 *мμ*. Абиетиновая к-та имеет максимум поглощения при 241 *мμ*, левопимаровая — при 272 *мμ*, неоабиетиновая — при 250 *мμ*, дегидроабиетиновая — при 275 *мμ*; декстропимаровая, имеющая две изолированные двойные связи, не обладает поглощением в УФ-области спектра. Более четкая область поглощения получается после изомеризации к-т канифоли в абиетиновую обработкой минер. к-тами. Применительно к алкидным смолам комбинацией УФ- и ИК-спектроскопии можно определить кол-во и природу отдельных компонентов, после омыления по обычному методу. Получение сополимера стирола с метилэлеостеаратом было доказано тем, что поглощение чистого полистирола имеет максимум при 261 *мμ*, а сополимера — при 240 *мμ*. К. Беляева

73052. Этаноловое число как новая константа жиров и масел. Розенталь (Liczba etanolowa jako nowa stała dla tłuszczów i oleiów. Rozental Ludwik), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 1, 33 (польск.)

Предлагается новая константа для жиров и масел — этаноловое число, представляющее собой кол-во *мл* 96%-ного этилового спирта, необходимое для появления четкого стабильного помутнения при 20° р-ра 5 *г* жира (масла) в 25 *мл* безводн. этилового эфира. Приводится методика определения. При определении этанолового числа смеси двух жиров (1 : 1) оно оказывалось равным средней арифметич. величине этаноловых чисел каждого жира в отдельности. Не допускается определение этанолового числа в неочищ. маслах и жирах. М. Рейбах

XUM

73053. Действие азотноватой окиси на касторовое масло. Васильев С. В., Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технол., 1956, вып. 6, 26—36

Исследовано действие азотноватой окиси (I) на касторовое масло (М) и изучены физ.-хим. свойства полученных продуктов и их физиологич. действие на организм. Обработка р-ра М в сухом эфире производилась газообразной и жидкой I при 0°. При действии газообразной I происходит присоединение к двойной связи глицеридов М групп ONO и NO_2, при этом двойная связь насыщается полностью. Очистку продукта присоединения от примесей производит многократным встряхиванием с петр. эфиром, в результате чего получается маслообразное в-во янтарно-желтого цвета. Продукт присоединения растворим в спирте, эфире и в едких щелочах, но нерастворим в петр. эфире, лигроине и воде, разлагается при хранении с выделением окислов азота, имеет $n^{20}D$ 1,4715, d_4^{20} 1,1195, коэф. омыления 284, число Генера 8,94, ИЧ 0. При медленном действии теоретически рассчитанного кол-ва жидкой I при добавлении ее по каплям к М получают такие же результаты, как и при действии газообразной I. При восстановлении продукт присоединения газообразной I к М распадается с образованием гидроксиламина, хлористого аммония и безазотистых жирных к-т. Г. Фрид

73054. Гидрообеспыливание воздуха на маслозаводах. Демин И. В., Михайлов Е. И., Кухаренко В. К., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 3, 36—37

Описан способ улавливания волокнистой и минер. пыли из воздуха подготовительных и очистительных цехов маслозаводов, перерабатывающих хлопковые семена, посредством мокрого фильтра конструкции Гипрожира. Фильтр состоит из патрубка для входа загрязненного воздуха, камеры, в которой помещается бак для воды с поплавковым регулятором уровня, барботер для водяного душа, турбинка для создания водяной завесы, перегородки для регулирования скорости воздуха, цепного транспортера для удаления шлама и жалюзи — сепаратора, через который выходит очищ. воздух. Замерами установлено, что сопротивление мокрого фильтра во время работы равно 6 *мм* вод. ст., уд. расход (на 1000 $м^3$ загрязненного воздуха) электроэнергии 1,4 *квч* и воды 10 *л*. Пропускная способность фильтра 5600 $м^3$ воздуха в час. Среднее содержание пыли в очищ. воздухе 4,3 *мг*/$м^3$ при предельно допустимой норме для нетоксичной пыли 10 *мг*/$м^3$. Улавливаемое фильтром волокно может быть использовано для изготовления литой тары, а также брикетов для сжигания в топках котлов. Г. Фрид

73055. Влияние добавления жиров и масел на сохранение каротина в обезвоженной муке люцерны при ее хранении. Огден (Effect of added fats and oils on carotens stability in dehydrated alfalfa meal during storage. Ogden Robert L.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4,** № 5, 428—431 (англ.)

Изучалось влияние жиров (Ж), добавляемых в кол-ве 1% к обезвоженной муке люцерны для предотвращения перехода ее в пылевидное состояние, на сохранение каротина (I) в муке, хранящейся при 40° и при —20°. Свиной, говяжий и бараний Ж показали стабилизирующее действие, отрицательно влияли Ж, содержащие свободные жирные к-ты. Влияние животных Ж объясняется тем, что растворяя I, находящиеся в муке, они стабилизируют его действием как своих противоокислителей, так и находящихся в муке и растворяющихся в Ж. В различных образцах муки степень стабилизации была различной. Хлопковое масло не содержало в-в, стабилизирующих I, и действовало только как р-ритель, способствующий воздействию на I противоокислителей муки. В. Мазюкевич

73056. Характеристика свойств китовых жиров в отношении поглощения газов. I. Поглощение углекислого газа жирами китов. Исикава (A characteristic property of whale oils concerning the absorption of gases. I. On the absorption of carbon dioxide by whale oils. Ishikawa Yasutaro), Scient. Repts Whales Res. Inst., 1956, № 11, 191—213 (англ.)

Изучено поглощение CO_2 жиром кашалота и другими жирами и маслами: китовым жиром, оливковым, касторовым маслом, маслом камелии, а также олеиновой к-той, олеиловым спиртом, дистил. водой, физиологич. р-ром и жидким парафином (описан прибор и приведена методика исследования). Результаты определения кол-ва и скорости поглощения газов представлены графически. Значительной разницы в кол-ве поглощенного CO_2 различными в-вами не установлено. Максим. поглощение CO_2 водой при различных давлениях равно половине кол-ва поглощаемого маслами, жирами и жироподобными в-вами. Отмечена большая разница в скорости поглощения CO_2, увеличивающейся по ряду: дистил. вода, физиологич. р-р, спермацетовое масло, жир кашалота, китовый жир, олеиновая к-та, олеиновый спирт, оливковое масло, масло камелии, жидкий парафин и касторовое масло. Соотношения между вязкостью и скоростью поглощения не параллельны. Авторы считают подтвержденным предположение о наличии третьей физиологич. функции жиров — резервирование последними газов. Б. Хомутов

73057. Печень трески — ценное сырье для производства рыбьего жира. Кемпа (Wątroba dorsza cennym surowcem do produkcji tranów. Kempa Bolesław), Gospod. rybna, 1955, **7,** № 1, 5—6 (польск.)

73058. Фенольные антиокислители. Рейс (Les antioxygènes phénoliques. Ruys), Parfum. mod., 1956, **48,** № 50, 75—77 (франц.)

Обзор фенольных антиокислителей: токоферол (только для масел), нордигидрогуаретовая к-та, бутилоксианизол, бутилокситалуол, дибутил-*п*-крезол и эфиры галловой к-ты. Указано, что следы металлов, особенно меди, а также облучение УФ-лучами ускоряют окислительные процессы. Добавление антиокислителей к испорченным жирам бесполезно. Е. Смольянинова

73059. Гидрогенизация масел. Гуаш-Хиль (Hidrogenación de aceites. Guasch Gil Ramon), Rev. industr. y fabril, 1956, **11,** № 116, 244—250 (исп.)

Рассмотрен процесс гидрогенизации ненасыщ. масел и его промышленное использование. В. Щекин

73060. Улучшенный метод выделения концентратов линоленовой кислоты и этиллинолената из льняного масла. Паркер, Суэрн (A note on improved isolation of concentrates of linolenic acid and ethyl linolenate from linseed oil. Parker Winfred E., Swern Daniel). J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34,** № 1, 43—44 (англ.)

К горячему р-ру мочевины (I) в метаноле (II) (2,000 *г* I; 5,000 *мл* II) добавляют при хорошем перемешивании 1,000 *г* выделенных из льняного масла омылением жирных к-т (ЖК), имеющих состав (в %): 47 линоленовой к-ты (III), 17 линолевой (IV), 27 олеиновой (V) и 9 насыщ. к-т. Выпавший осадок и р-р оставляют стоять при ~20° 16—24 часа. Осадок отфильтровывают, из фильтрата выпаривают II в токе N_2 и добавляют воду для растворения I. Выделенные к-ты промывают водой и осторожно сушат нагреванием под вакуумом в токе азота. Выход ЖК 425 *г*, ИЧ 241. После дистилляции получают 350 *г* концентрата III светло-желтого цвета, ИЧ 253, коэф. нейтр-ции 280, следующего состава (в %): III 84, IV 14, насыщ. к-т 2, выход III 63%. Аналогично ведется выделение этиллинолената из смеси этиловых эфиров к-т льняного масла. И. Вольфензон

73061. Жирные кислоты, получаемые рафинацией в жировой промышленности. Крейгер (Die Raffinationsfettsäuren der Fettindustrie. Kreuger G.), Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 18, 513—514 (нем.)

Указано, что содержание нейтр. жира (НЖ) в жирных к-тах (ЖК) не должно быть выше определенного уровня. В Италии, напр., кол-во НЖ ограничено 15%. В отношении числа омыления, йодного числа и кол-ва неомыляемых также предъявляются определенные требования. Приведена таблица хим. показателей для различных рафинированных ЖК, которая представляет средние значения из 43—51 определений. Дается подробный анализ показателей этих ЖК сравнительно с показателями ЖК соответствующих жиров. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 28846.

Г. Шураев

73062. Эфиры жирных кислот. Демар (Les esters d'acides gras. Demarcq M.), Rev. franc. corps gras, 1956, **3**, № 11, 746—763 (франц.)

Приводятся основные случаи применения сложных эфиров жирных к-т и алкоголей как одноатомных, так и многоатомных. Отдельно характеризуются полные и неполные эфиры двух- или многоатомных спиртов. Вследствие наличия свободных гидроксильных групп неполные эфиры являются поверхностноактивными в-вами. Они применяются преимущественно как эмульгаторы типа «М/в» или «в/М» в косметич. и фармацевтич. произ-вах. Указано, что моноэфиры сахарозы, повидимому, будут являться хорошими детергентами. Описаны ацетостеарат и ацетоолеат глицерина. Дан перечень многоатомных спиртов, используемых вместо глицерина для получения высыхающих масел и смол. Указаны общие принципы протекания р-ций этерификации и гидролиза эфиров жирных к-т. Приведены схемы 5 основных видов р-ций: этерификации, гидролиза, переэтерификации, алкоголиза, ацидолиза. Указаны катализаторы и разобран механизм их действия. Отмечено влияние хим. структуры радикалов реагирующих в-в на скорость этерификации и щел. омыления эфиров.

Е. Шевлягина

73063. Новый метод приготовления эфиров жирных кислот. Ригамонти, Риччо (Un nuovo metodo di preparazione di esteri di acidi grassi. Rigamonti R., Riccio V.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, **34**, № 3, 95—98 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

Описан метод приготовления эфиров жирных к-т, основанный на переэтерификации триглицеридов со спиртами, в присутствии незначительного кол-ва NaOH как катализатора, и мочевины, дающей с образующимися эфирами кристаллич. аддукт. Р-ция протекает довольно быстро и не требует высокой т-ры, благодаря чему отсутствует изомеризация. Получаемое, как побочный продукт, незначительное кол-во моноглицерида можно вновь переэтерифицировать. Метод может быть применен для получения витаминных концентратов.

Л. Фрейдкин

73064. Кристаллические продукты присоединения мочевины в химии жиров. VII. Об отклоняющемся характере производных диглицеридов. Мартинес-Морено, Масуэлос, Янер (Anwendung der kristallinen Harnstoff-Addukte auf dem Gebiet der Fettchemie. VII. Über den anormalen Charakter der Diglycerid-Addukte. Martinez Moreno J. M., Mazuelos F., Janer C.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 652—656 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Методом рентгеноструктурного анализа исследовался состав производных мочевины (I) с моно- и диглицеридами насыщ. жирных к-т с неразветвленной цепью (от каприловой до стеариновой), а также производных гликолевых диэфиров к-т (от масляной до стеариновой). Выявлены отклонения структуры указанных соединений по сравнению с обычными производными I. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 53097.

В. Мазюкевич

73065. Миграция двойных связей при изомеризации метиллинолеата с катализатором палладий на угле. Такэмура, Голдблатт (The migration of double bonds during the isomerization of methyl linoleate with palladium on carbon catalyst. Takemura K. A., Goldblatt A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 1, 15—17 (англ.)

Изомеризации подвергали метиллинолеат (I) (полученный этерификацией линолевой к-ты, выделенной из сафлорового масла) с константами: а) $n^{26}D$ 1,4585, йодным числом (ЙЧ) 163,6, с содержанием 90% I, б) $n^{2\prime}D$ 1,4590, ЙЧ 170,9, с содержанием 99% I. Эфир нагревали при перемешивании в атмосфере азота при 150—250° ±5° с 2—25% по весу катализатора (10% Pd на угле). Спектрофотометрич. анализом реакционной смеси установлено, что вначале идет быстрое повышение кол-ва коньюгированных молекул I, которое достигает максимума и затем медленно снижается. Максимум (24%) достигается после 4-часового нагревания I при 200 ± 5° с 25% по весу катализатора. Быстрое повышение кол-ва коньюгированных молекул объясняется тем, что перемещение олефиновых связей происходит быстрее, чем р-ции ди- и полимеризации. УФ спектр поглощения показал, что ароматич. продукты не образуются даже после 46 час. нагревания I при 200°, но образуются при 250°. Проведен хроматографич. анализ к-т, полученных окислением озоном (по методу Аллена) омыленного I.

И. Вольфензон

73066. Дифракция рентгеновых лучей и точки плавления некоторых бинарных смесей *транс*-6- до 12-октадеценовых кислот и их диоксистеариновых кислот. Суэрн, Уитнауэр, Фузари, Браун (X-ray diffraction and melting-point data on some binary mixtures of trans-6 through 12-octadecenoic acids and their dihydroxystearic acids. Swern Daniel, Witnauer Lee P., Fusari S. A., Brown J. B.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 10, 539—540 (англ.)

Исследована дифракция рентгеновых лучей и т-ра плавления бинарных смесей *транс*-6-, 7-, 8-, 9- и 11-октадеценовых к-т с диоксистеариновыми к-тами. Октадеценовые к-ты приготовлены ранее описанным методом (Fusari S. A. и др., J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1951, **28**, 416—420), кроме 9-октадеценовой, которая получена изомеризацией олеиновой к-ты с порошкообразным Se при 220°. Высокоплавящиеся диоксистеариновые к-ты получены из *транс*-октадеценовых к-т гидроксилированием H_2O_2 в р-ре HCOOH. Низкоплавящиеся к-ты получены этим же методом из *цис*-изомеров. Для определения дифракции и т-р плавления октадеценовые к-ты перекристаллизованы из ацетона с удалением последнего в струе азота, а диоксистеариновые к-ты — из спирта т-ры плавления определяли в капилляре, причем т-ра повышалась со скоростью $\leqslant$0,25° в 1 мин. Результаты, полученные на чистых к-тах, хорошо совпадали с литературными данными. Все бинарные смеси (1 : 1) *транс*-октадеценовых к-т дают заметную депрессию т-р плавления, причем смеси к-т с двойными связями, расположенными у одинаковых (четных или нечетных) атомов С, показывают заметную депрессию, но узкие пределы плавления (1—1,5°), в то время как смеси к-т, одна из которых имеет двойную связь при четном, другая — при нечетном атоме С, показывают более широкие пределы плавления (5—6°). Дифракция рентгеновых лучей показывает, что смеси к-т с двойными связями у четных или у нечетных атомов С образуют однофазную систему, а смеси к-т с двойными связями у разных ато-

XUM

мов C образуют двухфазную систему и дают дифракционную картину, являющуюся результатом наложения друг на друга дифракционных картин чистых компонентов. Подобные результаты получены для диоксистеариновых к-т, бинарные смеси которых, составленные из к-т с двойными связями при четных атомах C или при нечетных атомах C октадеценовых к-т, имеют пределы плавления 2—5°, а смеси к-т с двойными связями у разных атомов C имели пределы плавления 6—18°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 15254. М. Стребейко

73067. Окислительно-адсорбционный метод определения тринасыщенных глицеридов. Лакшминараяна, Ребелло (An oxidation-adsorption method for the estimation of trisaturated glycerides. Lakshminarayana G., Rebello D.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14**, № 4, B189—B190 (англ.)

Для определения тринасыщ. глицеридов по методу Хильдича рекомендуют для выделения глицеридов (I) азелаиновой к-ты из окисленных р-ров применять адсорбционную колонку с Al_2O_3. Масло семян *Garcinia indica*, освобожденное от свободных жирных к-т, окисляют $KMnO_4$ в ацетоне. Продукт окисления отделяют от ацетона, обрабатывают $NaHSO_3$, H_2SO_4 и экстрагируют петр. эфиром. Экстракт промывают 10%-ным $KHCO_3$ (2 раза) и водой для удаления продуктов окисления с короткой цепью, к-той и снова водой; отгоняют петр. эфир и остаток растворяют в этиловом эфире или $CHCl_3$ и пропускают через колонку (*d* 18,5 *мм*); Al_2O_3 активируют при 320° один час, увлажняют и обрабатывают петр. эфиром, затем эфиром. Адсорбируется I, а неомыляемые, нейтр. глицериды и азелаиндистеарин вымывают дополнительными порциями р-рителя. По кислотному числу определяют наличие азелаинодистеарина, по йодному — кол-во неокисленного жира. Метод применим к смеси различных соотношений I и окисленного жира. Н. Соловьева

73068. Фильтры для осветления жиров. Попов, Симонов, Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 12—13

Разработана конструкция фильтра для осветления пищевых животных жиров. Часовая производительность аппарата 500—600 *л* при диаметре цилиндра 0,4 *м*, высоте 0,5 *м* и площади фильтрующей ткани 2,5 $м^2$. Диаметр и высота фильтра могут быть изменены в зависимости от мощности жирового цеха и кол-ва жира, поступающего на фильтр. Приводятся возможные варианты схем фильтрации в соответствии с расположением жирового цеха и размещением в нем оборудования. С применением фильтрации цикл произ-ва пищевого топленого жира сокращается с 16 до 8 час., а сортность его повышается. М. Рейбах

73069. Как отдушивать маргарин. Джейкобс (How to flavor margarine. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer. and Arom., 1957, **69**, № 2, 59—60, 62 (англ.)

Рассмотрены различные типы отдушек для маргарина — биологич. (сквашенное молоко), синтетич. (диацетил) и их смеси. Охарактеризованы бактериальные культуры, применяющиеся для сквашивания молока. Описан процесс сквашивания. Н. Любошиц

73070. Простой метод определения витамина A в маргарине. I. Простой метод удаления синтетич. красителей желтого AB и OB. Найто, Мори (A simple determination of vitamin A in margarine. I. A simple method to remove the artificial dyes, yellow AB and OB. Naito Koji, Mori Takajiro), J. Vitaminol., 1956, **2**, № 4, 283—286; Proc. Japan. Akad., 1956, **32**, № 7, 483—487 (англ.)

Метод колориметрич. определения содержания витамина A (I) в маргарине (M) с предварительным удалением мешающих определению красителей заключается в следующем. Омыление: 3—5 *г* M кипятят 30 мин. с 20 *мл* спирта и 3 *мл* 50%-ного KOH. Охлаждают, добавляют 50 *мл* воды и экстрагируют 4 раза эфиром (порциями по 30—50 *мл*). Эфирный экстракт промывают порциями воды по 50 *мл* до нейтр. р-ции промывных вод на фенолфталеин. Удаляют эфир и оставшуюся неомыленную фракцию растворяют в 30 *мл* петр. эфира. Удаление красителей: К петролейной фракции в делительной воронке прибавляют 10 *мл* очищ. лед. CH_3COOH и 1 *мл* 1%-ного р-ра ацетальдегида. Красители переходят в кислый слой, окрашивая его в красновато-фиолетовый цвет. Добавляют 10 *мл* 10—25%-ного р-ра NaCl, удаляют кислый слой, а петролейный р-р промывают водой до нейтр. р-ции и высушивают над Na_2SO_4. Колориметрич. определение I. Петр. эфир удаляют продувкой инертного газа в вакууме, остаток растворяют в *V мл* очищ. хлороформа (обычно 10 *мл*). К 2 *мл* этого р-ра прибавляют 2 *мл* дихлоргидрина глицерина и 0,1 *мл* HCl и определяют оптич. плотность *E* при 350 *мμ*. Содержание I (в м. е. на 1 *г*) — Efv/ω, где ω — кол-во образца в *г*, а *f* — коэф. перевода в м. е., который определяют по калибровочной кривой. Н. Любошиц

73071. Хроматографическое определение консервирующего средства, содержащегося в водном маргарине.— (Chromatograficzne oznaczenie środka konserwującego w margarynie wodnej.—), Biul. Inst. Bad. Przem. Roln., 1956, 6, № 9—10. Dod. niesamoistny do Przem. spoż., 1956, **10**, № 10, 441—442 (польск.)

Описан способ определения нипагина (I) (эфиров *n*-оксибензойной к-ты) в водн. маргарине хроматографией на бумаге. 10 *г* маргарина расплавляют при 40°, добавляют 5 *мл* ацетона, интенсивно встряхивают, охлаждают во льду и сливают водноацетоновый слой, находящийся под затвердевшим жиром. Одновременно приготовляют стандартные р-ры I (содержащие 0,1, 0,01 и 0,001% I) в маргарине. Хроматографируют на бумаге Ватман № 1, промытой сначала в горячей, потом в холодной воде и обработанной затем 10%-ным р-ром аммиака. В качестве р-рителя применяют смесь *н*-бутанола с водой (1 : 1). Когда хроматографируемый р-р продвигается от исходной точки на 2,5 *см*, бумагу вынимают, сушат и погружают в проявитель, состоящий из 15 ч. 0,1%-ного водн. р-ра метилового красного, 2 ч. 0,1%-ного водн. р-ра бромофенолового синего и 2 ч. фосфатного буфера, приготовленного по Сёренсену с pH 7,17. I выступает в виде полоски красно-фиолетового цвета на светло-зеленом фоне. Ширина полоски и интенсивность окраски сравниваются с хроматограммами стандартов. Бензойная к-та дает фиолетово-красную окраску с преобладанием красного цвета. G. Młodecka

73072. О витаминизации жиров. Девятнин В. А., В Сб.: Витаминизация пищ. продуктов. М., Пищепромиздат, 1956, 39—43

Установлена возможность обогащения подсолнечного масла (I), маргарина (II) и комбижира (III) жирорастворимыми витаминами A и D. На 1 *г* I вводили 250—2500 и. е. витамина A. При хранении I в течение месяца при 9—10° содержание витамина A, кислотность масла и органолептич. показатели не изменились. Рекомендуется вводить на 1 *кг* II 50 000 и. е. витамина A и 5000 и. е. витамина D. Витамины A и D после месячного хранения II в производственных условиях сохраняются полностью. Витамин A в процессе изготовления II теряется на 20%; при дальнейшем хранении в течение месяца кол-во его не меняется. В образцах с признаками порчи и увеличением кислотности в условиях комнатного хранения содержание витамина A несколько уменьшается. При хранении витаминизированного III в производственных условиях при 6° в течение 1 месяца потерь витамина A

не обнаружено. Витамин А полностью сохраняется в процессе изготовления III. После термич. обработки (обжаривание) в течение 30 мин. III теряет ⩽14—15% исходного кол-ва витамина А, что можно объяснить присутствием антиокислителя, способствующего стабилизации витамина А. Большое практич. значение имеет изготовление витаминизированного III с вводом растительных масел, содержащих антиокислители (витамин Е, лецитин). А. Войцеховская

73073. **Южноафриканский воск.—** (Wax from South Africa.—), Soap and Chem. Specialties., 1956, **32**, № 12, 182—183, 225 (англ.)

Южноафриканский воск «Paraflint» получается из угля в процессе Фишера — Тропша. В представляет собой предельные углеводороды с нормальной цепью и средним мол. в. 750, соответствующим C_{50}—C_{55}, и по структуре, цвету, хрупкости и вязкости в расплавленном виде напоминает парафин из нефти, от которого он, однако, отличается т-рой плавления и меньшими размерами кристаллов. Воск имеет белый цвет, d^{25} 0,93—0,95, т. пл. 101,7°, пенетрация при 25° — 1,0, число омыления кислотное и бромное числа — нуль, зольность < 0,01%, вязкость при 121° 0,5 *спуаз*. В не имеет запаха, обладает хорошей твердостью, способностью давать блеск и может успешно применяться для полировочных составов. Г. Фрид

73074. **О современных методах мыловарения. Клуге** (Über moderne Siedeverfahren. Kluge W.), Fette, Seifen, Austrichmittel, 1956, **58**, № 9, 787—792 (нем.)

Описаны непрерывные процессы приготовления мыла по способу Монсавон и по способу Оуэна. Ф. Неволин

73075. **Химия синтетических поверхностноактивных веществ. Ода** （表面活性剤を中心とした合成化學。小田良平），化學， Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 1, 77—81 (японск.)

Обзор. Библ. 8 назв. Н. Л.

73076. **Изучение моющих средств. Карьер, Бюргер (Het onderzoek van wasmiddelen.** Carriere G., Burger Ir. P.), Chem. en pharmac. techn., 1957, **12**, № 18, 264—266 (гол.)

73077. **Производство моющих средств на основе сахара. Слёйс** (Suiker als grondstof voor de fabricage van wasmiddelen. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1957, **56**, № 1798, 254—256, 258, 260—263 (гол.)

73078. **Современные моющие средства на основе алкиларилсульфонатов. Кислингер** (Novodobé prací prostředky na basi alkylarylsulfonátů. Kyslinger Vladimír), Textil, 1957, **12**, № 4, 143—145; № 5, 185—188 (чешск.)

73079. **Синтетические моющие средства из животных жиров. VI. Полимеризующиеся эфиры α-сульфированных жирных кислот. Байстлин, Стертон, Уэйл, Порт. VII. Смеси синтетических моющих средств. Стертон, Маурер, Уэйл** (Synthetic detergents from animal fats. VI. Polymerizable esters of alpha-sulfonated fatty acids. Bistline R. G., Jr, Stirton A. J., Weil J. K., Port W. S. VII. Detergent combinations. Stirton A. J., Maurer E. W., Weil J. K.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 1, 44—45; № 6, 290—291 (англ.)

VI. Описано приготовление эфиров α-сульфированных насыщ. жирных к-т и аллилового спирта (I) и их полимеров. Для получения аллил-α-сульфопальмитата Na р-р 0,357 моля α-сульфопальмитиновой к-ты в 500 *мл* I нагревают с обратным холодильником в течение 6 час., затем нейтрализуют р-ром NaOH в водн. спирте, после перекристаллизации сначала из воды, а затем из метилового спирта получают белый твердый продукт с т. пл. 92,2—93,4°; выход 35%. Также получают аллил-α-сульфостеарат Na с т. пл. 99.2—100,5°. Для полимеризации 75 *г* мономера и 3,5 *г* персульфата К в 700 *мл* воды нагревают 8 час. при 70°. Полимер выделяют прибавлением 3 объемов 95%-ного спирта к 1 объему водн. р-ра. Переосаждение повторяют 2 раза. Мономеры легко растворяются в воде до получения 20%-ной конц-ии. Полимеры дают 2%-ные вязкие р-ры. Мономеры обладают хорошими поверхностно-активными свойствами и хорошим моющим действием. Полимеры являются только хорошими эмульгаторами, но не обладают моющим действием.

VII. Алкилсульфаты (II) из спиртов, полученных гидрогенизацией жиров, являются эффективными моющими средствами, но применение их ограничено вследствие плохой растворимости в воде, при ∼ 20°. Двунатриевые соли α-сульфированных насыщ. жирных к-т (III) хорошо растворяются в воде. Были проведены опытные стирки р-рами смесей II, III, додецилбензолсульфоната (IV) и неорганич. наполнителей (V). II являются смесью 6,6% тетрадецилсульфата, 27,8% гексадецилсульфата и 65,6% октадецилсульфата; III—смесью 6,7% динатриевой соли α-сульфомиристиновой к-ты, 27,9% динатриевой соли α-сульфопальмитиновой к-ты и 65,4% динатриевой соли α-сульфостеариновой к-ты. V состоит из 55% $Na_5P_3O_{10}$; 24% Na_2SO_4, 10% $Na_4P_2O_7$, 10% метасиликата и 1% карбоксиметилцеллюлозы. Испытания проводили на трех различных искусственно загрязненных образцах тканей. Наиболее эффективным оказался II, а все смеси, не содержащие его, имеют меньшее моющее действие. В опытах с одной тканью лучшей оказалась смесь II + III, с другой же тканью лучшей моющей способностью обладала смесь II + IV. Часть V см. РЖХим, 1957, 2790. Ф. Неволин

73080. **Гидролиз тринатрийполифосфата при сушке моющих средств в распыленном виде. Пфренгле** (Hydrolyse des Natriumtripolyphosphats beim Sprühtrocknen von Waschmittel-Ansätzen. Pfrengle O.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 12, 1029—1038 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Ионы Na катализируют гидролиз триполифосфата (I), что сказывается при его хранении и измельчении. При высоком содержании Na-I, а также при низком содержании I в присутствии других солей Na (сульфат, карбонат, силикат) гидролиз I особенно велик. В процессе сушки в распыленном состоянии I распадается, в основном, с образованием пирофосфата, в то время как образование ортофосфата может быть полностью задержано, причем гидролиз при противотоке значительно выше, чем при прямотоке. М. Рейбах

73081. **Влияние сопряженной растворимости судана III на величину мицелл некаля. Кучер Р. В., Иванова Н. Я., Цимбалистая Л. И.** Наук. зап. Львівськ. ун-ту, 1955, **34**, 39—44

Исследовано влияние добавки K_2SO_4 на величину коэф. диффузии некаля (натриевая соль дибутилнафталинсульфокислоты) (I) в водн. р-рах. С увеличением содержания K_2SO_4 коэф. диффузии уменьшается с одновременным увеличением сопряженной растворимости судана III, что объясняется укрупнением мицелл I. При сопряженном растворении судана III в присутствии различных электролитов наблюдается увеличение мицелл I. Наибольшее влияние сопряженного растворения наблюдается в кислой среде, меньшее — в щел. и наименьшее — в присутствии нейтр. электролита. Ф. Неволин

73082. **Замена мыла стиральным порошком. Дубинин А. Н., Хазанова С. З.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 3, 43—44

Описаны результаты производственных испытаний по замене натурального мыла стиральным порошком из синтетич. жирных к-т для промывки грязной шерсти разных видов. Установлен технологич. режим промывки шерсти порошком. Остаточное содержание жира

ХИМ

в тонкой и полутонкой шерсти составляет, в среднем, 0,7—0,9%. Повышается производительность сушильных машин. Расход порошка на 1 *т* мытой гребенной мериносной шерсти составляет 65—70 *кг*, на 1 *т* помесной однородной аппаратной шерсти — 60 *кг* и на 1 *т* помесной неоднородной шерсти — 35 *кг*. Указано, что экономия на промывке 1 *т* мериносовой шерсти составляет 113 руб. М. Рейбах

73083. **Физико-химия процесса стирки текстиля. Клинг** (Physikochemie des textilen Waschens. Kling W.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 2, 62—79 (нем.)

Описаны виды загрязнения текстильных материалов, физ.-хим. характеристика применяемой для стирки воды и моющего средства, а также текстильного материала как носителя грязи. Приводится теория поверхностной активности и практич. выводы из нее. М. Рейбах

73084. **Синергизм в процессе стирки как функция моющего действия. К теории моющего действия. Витман** (Die Erscheinung der Synergie bei Waschvorgängen als Funktion der Waschwirkung. Ein Beitrag zur Theorie des Waschvorgangs. Wittmann Günther), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 4, 75—76; № 5, 101—102 (нем.; рез англ., франц., исп.)

Обсуждается роль гидрофобной и гидрофильной частей молекулы детергента в процессе моющего действия. Молекула детергента для оптимального действия должна иметь сдвиг полярности. Указан следующий механизм моющего действия: 1) адсорбция на водонерастворимых поверхностях, отличающаяся поглощением гидрофобных частей молекул капиллярами ткани и загрязнений, 2) определенная ориентация молекул, находящихся вблизи капилляров этих поверхностей, и 3) селективная адсорбция гидрофобных частей молекул преимущественно по степени их гидрофобности. Г. Шураев

73085. **Дискуссия по статье: Штюпель «Как действует карбоксиметилцеллюлоза при стирке». Штавиц. Возражения автора.** (Wie wirkt die Carboxymethylcellulose im Waschprozeß? Bemerkungen zu der Arbeit von Dr. H. Stüpel. Stawitz J.— Erwiderung des Autores), Seiten-Ole-Fette-Machse, 1956, 82, № 11, 289 (нем.)

О роли и механизме действия карбоксиметилцеллюлозы в моющем процессе. К РЖХим, 1957, 49820. Ф. Неволин

73086. **Влияние добавок карбоксиметилцеллюлозы в растворы для стирки на содержание золы в бельевой ткани. Тан, Ньивенхёйс** (L'influence de la carboxyméthylcellulose dans les lessives sur le taux en cendres du linge. Tan K. H., Nieuwenhuis K. J.), Blanch.-teint., 1956, № 35, 39—40, 42, 44, 46, 48—49; Bull. Inst. text. France, 1956, № 58, 69—88 (франц.; рез. англ.)

Определяли зольности текстильных материалов после стирки в различных условиях (производственных и домашних). Найдено, что добавка в р-ры для стирки, содержащие мыло или синтетич. моющие в-ва, Na-соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в кол-ве 20—140 *мг/л* устраняет повторное осаждение загрязнений во время стирки и образование на ткани нерастворимых солей, что значительно уменьшает зольность этих материалов. Такое же действие оказывает частичная замена моющего в-ва КМЦ. Особенно заметно действие КМЦ при применении жесткой воды. При стирке в воде, умягченной $NaCO_3$ и метасиликатом, добавление КМЦ не изменяет зольность. О. Славина

73087. **Взаимодействие между стиральным оборудованием, моющим средством и бельем. Влияние этого взаимодействия на ткань и металл оборудования. Вальтер** (Wechselwirkung zwischen Waschgeräten, Waschmittel, Textilgut: Auswirkung des Wechselspiels hinsichtlich Faserschonung und Materialangriff. Walter E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 9, 750—753 (нем.)

Указано на целесообразность изготовления стиральных машин из кислотоупорной стали или же использования эмалированных машин с большим содержанием в эмали силиката, если стирка производится с применением синтетич. моющих средств. Ф. Неволин

73088. **Применение синтетических поверхностноактивных веществ для мытья промышленной стеклянной и другой тары. Скрипченко Е. С., Рабинович А. Ю.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 2, 19—22

Описаны лабор. и производственные опыты по применению р-ров синтетич. поверхностноактивных в-в в сочетании с кальцинированной содой для мытья промышленной стеклянной и другой тары. М. Рейбах

73089. **Промышленное применение стеаратных эмульгаторов и стеаратов металлов.**— (Les applications industrielles des stéarates émulsionnants et stéarates métalliques.—), Genie civil., 1956, 76, № 3431, 376—380 (франц.)

Обзор применения стеаратов различных металлов. Сформулированы условия, которым должны удовлетворять эмульгаторы, дающие эмульсии типов «воды в жире» и «жир в воде». Ф. Неволин

73090 Д. **Сравнительное изучение прогоркания жиров органолептическими, химическими и спектрофотометрическими методами. Мачулис П. С.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т нар. х-ва, М., 1957

73091 П. **Усовершенствование обработки растительных масел** (Perfectionnements au traitement des huiles végétales) [Soc. An. Française pour la Séparation, l'Emulsion et le Mélange (Procédé S. E. M.)]. Франц. пат. 1108998, 19.01.56

Нерафинированное масло (М) после экстракции для отделения слизи вводят в контакт с обычной, соленой или подкисленной водой распылением водн. р-ра на тонкую пленку М посредством центрифугирования в смесителе с последующим разделением смеси на центрифуге. Водн. р-р со слизью поступает в отстойник, откуда при помощи насоса водн. р-р возвращают в цикл. Очищенное от слизи М нейтрализуют рассчитанным кол-вом водн. NaOH, содержащим 140—185 *г* NaOH в 1 *л*, распыляя р-р NaOH на тонкую пленку М, и немедленно центрифугируют. Благодаря быстрой нейтр-ции в тонком слое не происходит омыления глицеридов и остается кислотное число 0,05—0,03%. Приведена схема установки. В. Красева

73092 П. **Очистка растительных и животных жиров. Дрон, Линдси** (Refining of vegetable and animal oils. Dron Douglas W., Lindsey Frank A., Jr) [De Laval Separator Co.]. Канадск. пат. 514824, 19.07.55

Улучшенный процесс очистки растительных и животных жиров заключается в добавлении 0,5—1,0 об.% холодного щелока ($d^{15,6}_{15,6}$ 1,450—1,526) к жиру при 21—32°, интенсивном перемешивании (для поддержания щелока в дисперсном состоянии и хорошего контакта с жиром и окрашивающими его в-вами), добавлении воды к смеси с получением щелока ($d^{15,6}$ 1,074—1,124), одновременном нагревании в течение 2 мин. до 60—70° и центрифугировании смеси для отделения жира от осажденных загрязнений и воды. О. Сладкова

73093 П. **Жироотделитель. Шульце** (Fettabscheider. Schulze Paul). Пат. ФРГ, 949962, 27.09.56

Патентуется жироотделитель (ловушка для жира)

для регенерации жира из сточных вод, представляющий собой цилиндрич. резервуар, внутри которого имеется другой резервуар, соединяющийся с первым отверстиями. Вода, содержащая жир, проходит фильтр для улавливания твердых примесей и поступает в цилиндрич. трубу. По выходе из трубы происходит разделение. Более легкий жир поднимается кверху в конич. часть второго резервуара и, пройдя сопло, попадает в сосуд, откуда отводится через трубу. Обезжиренная вода проходит из второго резервуара в кольцевое пространство и отводится через лоток, который имеет шарнирный поворот, для регулирования уровня воды в кольцевом пространстве и, следовательно, для регулировки производительности жироотделителя. Аппарат работает непрерывно и может быть рекомендован для применения в мясоперерабатывающей пром-сти. Приведена схема ловушки. М. Рейбах

73094 П. Способ и приспособление для извлечения остатков жиров и химических продуктов из тары.— (Procédé et dispositif pour la récupération des résidus dans des récipients, notamment d'huile, graisse et produits chimiques) [Braunschweigische Maschinenbauanstalt A.-G.]. Франц. пат. 1110629, 15.02.56

Предложен способ полного удаления остатков продуктов из различных емкостей, напр. из железных бочек, с последующей автоматич. промывкой тары, в жировой и хим. пром-сти. Бочку устанавливают почти вертикально в спец. камере на вращающуюся площадку. Через приспособление, состоящее из промывной и всасывающей трубы, вставленных одна в другую и опущенных до дна бочки, подают пар, горячий воздух или инертный газ при $\sim 150°$, одновременно отсасывая остатки жидкости. Жидкость поступает сначала в подвижный бункер, воронка которого в рабочем положении находится под концом всасывающей трубы и после окончания работы автоматически поднимается в нерабочее положение при помощи подъемного механизма, напр., противовеса или электромагнита, управляемого реле. Из подвижного бункера жидкость поступает в неподвижный бункер, охлаждаемый снаружи при помощи водяной рубашки, внутрь которого подается горячий пар или воздух для предотвращения образования пены. Далее жидкость поступает в спец. сборник. После полного удаления остатков жидкости бочку промывают горячей или холодной водой, в случае надобности нагревая или охлаждая барабан снаружи. Предложенный способ позволяет полностью извлекать ценные продукты, остающиеся в таре. Приведена схема установки. В. Красева

73095 П. Метод удаления металлических загрязнений из гидрированных масел. Дрон, Линдсн (Method of removing metallic contaminants from hydrogenated oils. Dron Douglas W., Lindsey Frank A., Jr.) [De Laval Separator Co.]. Канадск. пат. 514823, 19.07.55.

Метод очистки гидрированных растительных или животных масел от металлич. загрязнений, содержащихся в саломасе в виде катализатора гидрогенизации, включает фильтрование для отделения катализатора, интенсивное смешение фильтрата с водн. р-ром к-ты для разложения солей жирных к-т; центрифугирование для выделения жира из смеси. Очищ. масло, полученное после центрифугирования, дегидратируют. Конц-ия к-ты в р-ре $\sim 2\%$, а кол-во кислотного р-ра, подаваемого на смешение, составляет $\sim 10\%$ от кол-ва масла. С. Розеноер

73096 П. Способ производства пищевых жировых продуктов (Procédé de fabrication de corps gras alimentaires et produits obtenus) [Electro-Techna, et M. Michel Rambaul]. Франц. пат. 1111681, 2.02.56

Для получения пищевых жиров, пригодных для замены масла какао в произ-ве шоколада, кокосовое, пальмовое и гидрированное растительное масла, нагревают с моно- и (или) диглицеридами. В результате переэтерификации получают глицериды с нужными свойствами. К смеси гидрированного растительного масла, кокосового и пальмового масла с т. пл. 37° прибавляют 3% моностеарата глицерина и нагревают 10 час. при 170—200°. Полученный жир дезодорируют 3 часа перегретым паром при 300°. Первая операция приводит к понижению т-ры плавления жира, а вторая повышает ее, поэтому в зависимости от состава исходной смеси и требуемой т-ры плавления готового продукта подбирают время той и другой операции. В. Красева

73097 П. Способ производства модифицированных эфиров глицерина или полиглицеринов и полимеризованных или окисленных жирных кислот.— (Method for the production of modified esters of polyglycerol or glycerol with polymerized and or oxidized fatty acids) [Aktieselskabet Grindstedvaerke]. Англ. пат. 731934, 15.06.55

Эмульгаторы, представляющие собой модифицированные эфиры глицерина (I) или полиглицеринов и полимеризованных жирных к-т, содержащих ~ 8 атомов С в молекуле, получают этерификацией I сначала оксикарбоновыми к-тами с 2—4 атомами С с последующей этерификацией или переэтерификацией полученных продуктов полимеризованными жирными к-тами или их эфирами. Общее кол-во вводимых остатков к-т должно быть меньше числа ОН-групп в этерифицируемом продукте. Процесс может также осуществляться в обратной последовательности. В р-ции можно также использовать не полимеризованные, но полимеризующиеся жирные к-ты или их эфиры, которые могут быть природного или синтетич. происхождения; так, напр., можно использовать соевое, подсолнечное, арахидное, касторовое, хлопковое и кунжутное масла, масло горчичного семени, сельдяной жир, ворвань (два последних могут быть частично гидрированы), или соответствующие жирные к-ты. В качестве оксикислот применяют гликолевую, молочную или оксимасляную к-ту. Напр. I, полимеризованный до пента- или окта-I этерифицируют 10% молочной к-ты в присутствии катализатора и 10 ч. полученного продукта подвергают переэтерификации с 100 ч. полимеризованного триглицерида. Получаемые в-ва используют в качестве эмульгаторов и смазок в хлебопекарной пром-сти. А. Жданов

73098 П. Улучшенное мыло. Анюиз (Savon de travail perfectionné. Hanuise Henri). Франц. пат. 1116703, 11.05.56

Мыло может быть изготовлено как в больших кусках, так и в более мелкой расфасовке, удобной для мытья рук, кухонной посуды, ванн и т. д. Смесь 3 объемов оливкового масла, 1 объема р-ра NaOH (35° Bé), 2 объемов смеси, состоящей из олеилового спирта и окиси этилена, 3 объемов пемзы в порошке, краски и отдушки в достаточном кол-ве омыляют на холоду при энергичном перемешивании. Полужидкую смесь наливают в формы, где она затвердевает в течение 24 час., принимая отпечаток марки, затем вынимается и помещается в сушилку. Это мыло содержит весь глицерин, освобождающийся при омылении. Е. Кабошина

73099 П. Универсальное моющее средство. Байерли (All purpose detergent. Byerly David R.) [Procter & Gamble Co. of Canada, Ltd.]. Канадск. пат. 510002, 08.02.55

Патентуется моющее средство, устойчивое в жесткой воде, не изменяющееся при хранении и не действующее на окраску изделий, которое состоит из: а) смеси водорастворимых щел. солей высших алифатич. эфиров серной к-ты с 8—18 атомами С и триполифосфата натрия. Кол-во последнего в 2—5 раз

XUM

больше, чем водорастворимых солей эфиров; б) смеси щел. солей сернокислых эфиров высших спиртов, полученных восстановлением кокосового масла и триполифосфата натрия в указанном выше кол-ве; в) смеси щел. алкилсульфатов с 12—18 атомами С в цепи и триполифосфата натрия в кол-ве, указанном в пункте «а». Ф. Неволин

73100 П. Бактерицидный детергент. Агесон (Germicidal detergent. Acheson H. J.) [Haldane & Co., Ltd]. Англ. пат. 735343, 17.08.55

Патентуется бактерицидное моющее средство, имеющее в своем составе детергент (соль щел. металлосульфированного жирного спирта или мыло — твердое, пастообразное или жидкое) и 0,2—10 вес.% 2,4-дигалоидпроизводного (Cl или Br) *симм-м*-ксиленола или его щел. соли (Li, Na, K). Бактерицид в виде ацетонового или спирт. р-ра можно добавлять на любой стадии произ-ва детергента. Напр., 2 вес. ч. 2,4-дихлор-*симм-м*-ксиленола добавляют к 98 вес. ч. сухого туалетного мыла при пилировании, после чего оно формуется. Можно применять и тригалогенксиленол. А. Бугоркова

73101 П. Способ получения продуктов сульфирования из эфиров. Ортнер, Плац, Хорст, Неллес, Кеплер (Verfahren zur Herstellung von Sulfonierungserzeugnissen aus Athern. Orthner Ludwig, Platz Carl, Horst Karl, Nelles Johannes, Keppler Helmut) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 917602, 6.09.55 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 13, 2299—9300 (англ.)]

Поверхностноактивные в-ва, применяемые в качестве смачивающих, эмульгирующих и моющих средств, а также агентов, способствующих ровной выкраске изделий, получают сульфированием эфиров общей ф-лы ROR′OR″, где R и R″ — алкилы с 6—9 атомами С, а R′ — алкилен с 3 атомами С, замещенный группой OH, NH_2, NH, Cl или Br, в частности, 1,3-*бис*-(2-этилгексил)-глицеринового эфира (из 1 моля эпихлоргидрина и 2 молей $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$) и диоктил-2-бромпропандиолового-1,3 эфира. Так, р-р 45 *г* 1,3-*бис*-(2-этилгексил)-глицеринового эфира в 80 *г* эфира обрабатывают 17 *г* $ClSO_3H$ в течение 4—5 час. при —5° с перемешиванием, после чего выливают на лед и нейтрализуют водн. Na_2CO_3. Сульфонат $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OCH_2CH(SO_3Na)CH_2OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ является ценным смачивающим агентом для хлопчатобумажных изделий. Легко растворимый в воде сульфонат $C_8H_{17}OCH_2CH(SO_3Na)CH_2OC_8H_{17}$ получают нагреванием $C_8H_{17}OCH_2CHBrCH_2OC_8H_{17}$ с Na_2SO_3 в безводн. спирте при 150—160° под давлением. Я. Кантор

73102 П. Эмульгаторы. Гётте (Emulgiermittel. Götte Ernst) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 900740, 4.01.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 16, 3777 (нем.)]

Предлагаемые эмульгаторы для масел и жиров состоят из масло- и жирорастворимых соединений и р-рителей общей ф-лы $RR_1=N—CO—R_2—G$, где R и R_1 — алифатич. или циклоалифатич. радикалы, из которых по крайней мере один содержит 6—20 атомов С, R_2 — органич. 2-валентный остаток, содержащий гетероатомы, напр. O, G — кислая солеобразующая, нейтрализованная неорганич. или органич. основанием группа. Пример: 5—10% эмульгатора, состоящего из 10 вес. ч. безводн. Na-соли дидодециламида сульфоуксусной к-ты в 90 вес. ч. гексагидрокрезола, образуют с 95—90% веретенного масла стойкие эмульсии с соотношением масло : вода от 1 : 0,5 до 1 : 10. Г. Марголина

См. также: Получение жирных к-т 72589. Изучение диаграмм плавкости жирных к-т 71120. Биологич. свойства ненасыщ. жирных к-т 24108Бх. Определение содержания глицерина в жирах 71974. Применение хроматографии 72008. Пищевая ценность жиров 24962Бх. Шерстяной воск 71808. Изучение потребительских свойств мыла 70788. Активные окислы Mn для окисления парафина воздухом 72087. Новые поверхностно-активные в-ва 72216. Получение гидрогенизированного жира 73234.

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

73103. Тенденции развития сахарной промышленности. Хама (砂糖工業の動向. 浜明), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, **7**, № 12, 50—54 (японск.)

73104. Сахарная промышленность Российской Федерации. Епишин А. С., Сахарная пром-сть, 1957, № 3, 1—5

Обзор развития и современное состояние. М. Г.

73105. Сахарная промышленность Украины в шестой пятилетке. Марьянчик В. Л., Хейзе Н. В. Сахарная пром-сть, 1957, № 1, 7—12

Рассмотрены мероприятия, связанные со строительством новых и расширением и реконструкцией действующих сахарных з-дов, работы по технич. перевооружению производственной базы рафинадной промсти, а также вопросы перехода ряда сахаро-песочных з-дов на выработку сахара-сырца с дальнейшей его переработкой на рафинадных з-дах. М. Гарденин

73106. Сахарная промышленность Казахстана в шестой пятилетке. Матула М. А., Сахарная пром-сть, 1956, № 10, 3—5

Обзор современного состояния и перспектив развития свеклосеяния и технич. мощности сахарных з-дов, а также мероприятий по усовершенствованию технологич. процессов. Г. Бенин

73107. О влиянии некоторых пектиновых веществ на сахарозу в ее водных растворах. Аймухамедова Г. Б., Рукавишникова Е. П., Коваленок З. П., Изв. АН КиргССР, 1957, вып. IV, 119—135

Установлено, что в присутствии Ca, Mg-соли пектиновой к-ты растворимость сахарозы резко повышается, в системе появляются левовращающие в-ва — глюкоза и фруктоза, тогда как сахароза исчезает или остается в незначительном кол-ве. Определение по Бертрану подтвердило нарастание содержания редуцирующих в-в. Закономерное повышение коэф. преломления и увеличение конц-ии сахаров в р-рах свидетельствуют о накоплении редуцирующих в-в за счет гидролиза одного из компонентов системы, а не за счет окисления спирт. групп растворенных в-в. Полная инверсия 20%-ного водн. р-ра сахарозы при 80° заканчивается через 10 суток, а в присутствии 0,1% Ca, Mg-соли пектиновой к-ты через 2,5—3 суток. В процессе сахароварения некоторые пектиновые в-ва ускоряют инверсию сахарозы, повышая вязкость кристаллизующихся р-ров, увеличивая растворимость сахарозы и повышая ее потери. Необходимо замедлять окисление и переход пектиновых в-в в диффузионный сок применением ингибиторов окисления, а также максим. сокращением длительности проведения процесса на диффузии. Г. Новоселова

73108. Новые эфиры сахара. Осипов, Снелл (The new sugar esters. Osipow Lloyd, Snell Foster Dee), Internat. Sugar J., 1957, **59**, № 699, 68—70 (англ.)

Перечисляются области применения эфиров сахара

и жирных к-т и кратко описывается принципиальная схема получения их. Г. Бенин

73109. **О растворимости кремневой кислоты в сахарных растворах. Пойнтон, Александер** (Some notes on the solubility of silica in sugar solutions. Poynton M., Alexander J. B.), S. Afric. Sugar J., 1957, 41, № 1, 42—43 (англ.)

Приводятся данные о содержании SiO_2 в сыром и очищ. соках тростниковосахарного произ-ва и о поведении SiO_2 на выпарке и при варке и фуговке утфелей. Г. Бенин

73110. **О содержании сапонина в белом свекловичном сахаре. Хёрнинг** (Ueber den Saponingehalt von Rüben-Weißzuckern. Hörning H.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 4, 179—180 (нем.)

Рассмотрен хим. состав сапонинов (С). При обычной очистке соков в произ-ве удаляется 95—97% содержащихся в свекле С, образующих с ионами многозначных металлов труднорастворимые комплексы. Опыты дополнительной очистки сиропов обработкой известковым молоком с последующей сатурацией SO_2 не дали положительных результатов. Перечислены условия очистки соков и сиропов в произ-ве, способствующие наиболее полному удалению С (возможно большее повышение доброкачественности сиропов и утфелей, обработка сиропов активированным углем, интенсивная промывка кристаллов сахара). Установлено, что обычные пеноразбивающие добавки, вводимые в соки и сиропы при их уваривании, образуют с С трудновыделяемые эмульсии. Описаны аналитич. методы примерного количеств. определения С в белом сахаре по: Walker'у и Johnson'у. Наиболее простой колориметрич. метод Walker'а основан на свойстве С образовывать с $SbCl_5$ комплекс красного цвета максимально абсорбирующий волны длиною 535 *мμ*. Навеску в 125 *г* сахара растворяют в 250 *мл* воды, содержащей 2,5 *мл* конц. HCl. Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают до полного удаления сахара. Высушенный при 105° осадок растворяют в конц. уксусной к-те и доводят объем до 10 *мл*. К 1 *мл* этого р-ра в кювете колориметра добавляют 7 *мл* 10%-ного р-ра $SbCl_5$ в хлороформе. Результаты колориметрирования р-ров при длине волны 535 *мμ*, с добавкой и без добавки $SbCl_5$, сравнивают с графиком-эталоном. Н. Гарденин

73111. **Бактериальная зараженность сахарной свеклы после уборки. Веман** (Bacterial infection of harvested sugar beets. Weman N. Socker. Handl. II, 1956, 12, № 1, 6 pp., ill.) (англ.)

Проведенные исследования показали, что в свекле до ее мойки в з-де кол-во бактерий изменяется в зависимости от места на корнеплоде, с которого взята проба. При посеве на субстрате Бликфельдта оказалось, что коронка дает 22,8 × 10^6 бактерий на 1 *г* субстрата, эпидермис — 3,7 × 10^6, дуплистая часть коронки — 31,1 × 10^6 и пораненные части — 10,3 × 10^6. Для уменьшения кол-ва бактерий в диффузионном соке рекомендуется к воде, используемой для транспортировки и мойки свеклы, добавлять Cl_2 (6 *мг/л*), особенно при применении рециркуляции транспортерно-моечной воды. Г. Бенин

73112. **Вибрирование при диффузионном процессе (Опыт исследования в заводских условиях). Макеев А. С., Бевзушенко В. С., Буренков Н. А.,** Сахарная пром-сть, 1956, № 8, 35—38

Вибратор, состоявший из закрытого корпуса, внутри которого на валу находился эксцентрик весом 30 *кг* с эксцентриситетом в 4,3 *мм*, был установлен в одном из диффузоров; один конец вала через сальники был выведен наружу и приводился в движение от мотора (950 об/мин). Вибратор крепился к штангам, которые удерживались цепями, присоединенными к стенке диффузора через пружинные амортизаторы. Испытание показало, что потери сахара в этом диффузоре оказались меньшими (0,35%), чем в контрольных диффузорах (0,40 и 0,42%), и что уплотнения стружки и забивания отверстий сит при работе вибратора не наблюдалось. Для полного изучения влияния вибрации необходимо оборудовать вибраторами все диффузоры батареи. Г. Бенин

73113. **Рост кристаллов при варке и кристаллизации утфелей. Головков П. Д.** Сахарная пром-сть, 1957, № 2, 14—18

Пользуясь ф-лой И. Н. Каганова $K = 0{,}5 \cdot 10^6\ L/t$, где K — скорость кристаллизации сахарозы в *мг/м²* в 1 мин., L — наибольший линейный размер кристаллов в *мм*, t — время кристаллизации в мин., и данными наблюдений за варкой различных утфелей рафинадного и свеклосахарного произ-в, определены фактич. скорости кристаллизации сахарозы в вакуум-аппаратах и в мешалках — кристаллизаторах утфеля последнего продукта. Г. Бенин

73114. **Аналитическое решение задачи экстракции сахара из свекловичной стружки неоднородного профиля. Лысянский В. М.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 16, 47—53

Рассмотрены существующие методы определения формы стружки и приведено дифференциальное ур-ние диффузии. Для установления среднего размера свекловичной стружки в тех случаях, когда стружка отличается от прямоугольной формы или имеет существенную неоднородность в форме и размерах, для практич. целей рекомендуется рассматривать стружку как бесконечный цилиндр некоторого эквивалентного радиуса. Получен интеграл дифференциального ур-ния диффузии при краевых условиях, соответствующих экстракции сахара из цилиндрич. свекловичной стружки в противоточном диффузионном аппарате. Г. Бенин

73115. **Изменение кислотности соков при переработке лежалой свеклы. Валленштейн** (Veränderung der Säurekonzentration bei alterierten Säften. Wallenstein H. D.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 4, 157—161 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучались причины увеличения кислотности соков на протяжении кампании сахароварения. Установлено, что при переработке лежалой свеклы наблюдается повышенное, против обычного, нарастание кальциевых солей в диффузионном соке и увеличение кислотности сока после сатурации, причем нарастание конц-ии к-т (не считая аминокислот) в соке после сатурации значительно большее, нежели прибыль их солей в диффузионном соке. Последнее явление объясняется дополнительным образованием к-т при распаде инвертного сахара в щел. среде. Повышенное против обычного образование к-т в диффузионном соке (главным образом молочной, уксусной и масляной) объясняется интенсификацией биологич. процессов, связанной с ненормальными условиями выщелачивания стружки из лежалой свеклы. Лабор. работами установлено, что лежалую свеклу целесообразно перерабатывать ускоренными темпами при пониженных т-рах. Н. Гарденин

73116. **Потери сахарозы на дефеко-сатурации. Пирс** (Loss of sucrose at carbonatation. Pierce J.), Internat. Sugar, J., 1957, 59, № 697, 9—13 (англ.)

Широкими лабор. опытами установлено, что при обычной основной дефекации и сатурации в щел. среде идет разложение сахарозы, а также распад некоторых несахаристых в-в, что приводит к увеличению неучтенных потерь сахара в произ-ве и потерь сахара в кормовой патоке. Хорошие показатели получены при быстрой одновременной дефекации и сатурации свекловичного сока, но лучшие результаты были до-

стигнуты при предварительной обработке сока небольшим кол-вом CaO с отделением осадка и последующим добавлением основного кол-ва CaO и сатурации обычным путем. В этом случае теоретич. выход сахара увеличивается на 3,5% к весу сахара в исходном соке (на 1,5% за счет уменьшения разложения сахара и на 2% за счет уменьшения кол-ва несахаров). На основании многочисленных исследований рекомендуется к диффузионному соку добавлять фильтрпрессную грязь или свежеприготовленный $CaCO_3$ при любой т-ре в пределах 40—85°, перемешивать несколько минут, нагревать до 80—85°, добавлять небольшое кол-во CaO с таким расчетом, чтобы щелочность сока была 0,06—0,08 *г* CaO на 100 *мл*, перемешивать несколько минут, фильтровать и фильтрат обрабатывать на основной дефекции CaO с последующей сатурацией. Получающуюся при фильтрации грязь возвращают на предварительную очистку диффузионного сока. Г. Бенин

73117. Применение тройной схемы наращивания кристаллов на сахарном заводе, с целью получения сахара для сахарорафинадного завода. Карсолио (Introduction ef the triple seed system in a sugar factory for the production of raw sugar for refining purposes. Carsolio Luis Lopez), Internat. Sugar J., 1957, 59, № 698, 41—42 (англ.)

На мексиканском тростниковосахарном з-де Ingenio del Mante 4 года успешно применяют трехпродуктовую схему варки утфелей, с использованием готовых кристаллов для получения утфеля *A*, *B* и *C*. В отдельном вакуум-аппарате получают утфельную пасту путем варки 1-й белой патоки и сиропа с заводкой кристаллов при помощи пудры, в кол-ве ~7 *кг*. Сваренную утфельную пасту спускают в сборник и используют при варке утфеля *C*; одной варки пасты достаточно для трех варок утфеля *C*, общим объемом 102,6 *м*³. Пасту затягивают в вакуум-аппарат и ведут варку на зеленой патоке, получаемой при фуговке утфеля *B*. Утфель *C* спускают в мешалки — кристаллизаторы и после охлаждения фугуют без промывки желтого сахара *C*. Патоку выкачивают из завода, а сахар *C* смешивают с белой патокой, получаемой при промывке водой сахара при фуговке утфеля *A*. Полученная масса служит для варки утфеля *B* вместе с зеленой патокой от утфеля *A*. После фуговки утфеля *B* желтый сахар *B* смешивают с сиропом и на этой смеси варят утфель *A* с подкачками только сиропа. При фуговке утфеля *A* сахар хорошо промывают водой и направляют в рафинадный завод Описанная схема дает отличный сахар-сырец, при рафинировке которого требуется меньше активированного угля и материалов, улучшающих фильтрацию. Г. Бенин

73118. Очистка продуктов свеклосахарного производства коллоидным карбонатом кальция. Куцев С. С., Сахарная пром-сть, 1956, № 11, 16—20

Для очистки диффузионного сока предлагается применять колл. карбонат (КК), приготовляемый по схеме, предложенной автором. Приводится состав и свойства КК, условия его получения, хранения и результаты лабор. и заводских опытов по очистке диффузионного сока и клеровки желтого сахара. В примечании отмечается, что при значительном эффекте адсорбции чрезвычайно резко ухудшается фильтрация соков, и данный метод вряд ли можно рекомендовать пром-сти. Г. Бенин

73119. Меласса как сырье. Андрес (Melasse als Rohstoff. Andres P.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 6, 176—178 (нем.)

Обзор и краткая технологич. характеристика произ-в, перерабатывающих мелассу (произ-во кормов, извлечение сахара, получение спиртов, органич. к-т, дрожжей, витаминов, медикаментов, моторного топлива, поташа и пр.); использование продуктов переработки мелассы при произ-ве пластмасс, алкидных смол, ионообменников, красок и пр. Статистич. данные по переработке мелассы в ГДР за последние годы. Библ. 18 назв. Н. Гарденин

73120. Ошибка при поляризации английского свекловичного сахара-сырца при осветлении растворов свинцовым уксусом. Эйнон, Тейт, Олдфилд, Гаскин (The lead error in the polarization of British raw beet sugare. Eynon L., Tate A. E., Oldfield J. F. T., Gaskin J. G. N.), Internat. Sugar J., 1957, 59, № 698, 38—39 (англ.)

Изучалось влияние основного свинцового уксуса и сухого свинцового осветителя, применяемых для осветления р-ров английского свекловичного сахара-сырца перед поляризацией. Установлено, что оба осветлителя незначительно изменяют поляризацию. При применении р-ра свинцового уксуса увеличение поляризации сахара (d_α) на 1 *мл* добавленного осветлителя составляет $d_w = 2{,}423—0{,}02451\ P$, а для 1 *г* сухого осветлителя увеличение поляризации $d_\alpha = 6{,}174—0{,}06375\ P$, где P — отсчет по поляриметру при поляризации р-ра сахара. Рекомендуется не вносить поправки на величину поляризации свекловичного сахара-сырца при осветлении его р-ров, как р-ром основного свинцового уксуса, добавляемого в пределах 0,3—0,9 *мл*, так и при сухом осветлителе, добавляемом в кол-ве 0,09—0,27 *г* на нормальную навеску. Г. Бенин

73121. Определение редуцирующих веществ в свекле. Зильбергерц П. И., Сахарная пром-сть, 1956, № 11, 33

Предлагается упрощенная методика определения с использованием дигестионного фильтрата из трубки после поляризации от 4—8 дигестий. К 68,5 *мл* р-ра в колбочке на 100 *мл* добавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра фосфорнокислого натрия и доливают до метки водой, взбалтывают и фильтруют. Из фильтрата отбирают 20 *мл* и определяют редуцирующие в-ва по методу Офнера. Г. Бенин

73122. Сахар из тростника. Вернон (Sugar from cane. Vernon C. D. H.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 2, 55—58 (англ.)

Описаны технологич. схема и оборудование, применяемые при произ-ве сахара из тростника. Подчеркивается, что важнейшими проблемами в этой пром-сти являются механизация уборки тростника и механизация и автоматизация процесса произ-ва. Г. Бенин

73123. Применение прессово-диффузионного способа в Египте. Деккер (Milling-diffusion process as applied in Egypt. Dekker K. Douwes), S. Afric. Sugar J., 1956, 40, № 10, 789, 791, 793 (англ.)

На двух з-дах (из имеющихся 4-х) сперва прессованием на обычной установке получают часть сока, а окончательное извлечение сока производится на 7—8-членной диффузионной батарее. При прессовании получают ~60% сока; в багассе остается 7% сахарозы, при влажности багассы 54% и содержании клетчатки в ней 37%; после диффузионного процесса потери сахара в багассе снижают до 0,31% к весу тростника, что при содержании сахара в тростнике 12,2% дает коэф. извлечения сахара 97,2%, т. е. несколько выше, чем при обычном прессовом способе. Автор считает, что такой способ является сложным и следует продолжать опыты по применению известных непрерывно действующих диффузионных аппаратов. Г. Бенин

73124. Ионная эксклюзия и ее применение в сахарной промышленности. Поль (Ion exclusion and its application to the sugar industry. Pol C. Van der), S. Afric. Sugar J., 1957, 41, № 1, 40—41, 43 (англ.)

Устанавливается, что процесс ионной эксклюзии для очистки сахарных р-ров больше всего применим для очистки оттека *B*, причем р-р должен быть хорошо отфильтрован и иметь плотность $\leqslant 40\%$ сухих в-в и т-ру $\sim 82°$. Электролиты с константой диссоциации $\geqslant 5 \cdot 10^{-2}$ и предпочтительно $> 2 \cdot 10^{-1}$ могут быть легко отделены от сахарного р-ра; доброкачественность оттека *B* может быть повышена с 60 до 73 ед.

Г. Бенин

73125. **Химические реакции в процессе отстаивания дефекованного тростниковосахарного сока. Хониг** (Chemical reactions in the settling of limed cane juices. Honig Pieter), Indian Sugar, 1956, **6**, № 9, 572—575, 577—578 (англ.)

Рассмотрены р-ции, проходящие в непрерывно действующих отстойниках: инверсия сахарозы и зависимость ее от pH сока и т-ры, разложение редуцирующих сахаров, образование к-т и CO_2. Рекомендуются оптимальные режимы процесса отстаивания, резко уменьшающие р-ции, ухудшающие качество сока.

Г. Бенин

73126. **Разбор процесса отстаивания грязи в отстойниках. Шмидт** (Observations on the settling process. Schmidt N. O.), Internat. Sugar J., 1957, **59**, № 698, 43—45; Indian Sugar, 1957, **6**, № 10, 630, 632, 634, 638 (англ.)

При обработке тростниковосахарного сока известью получается осадок — грязь, удаляемый отстаиванием. Отстаивание состоит из двух стадий: в начале отстаивания (1 фаза) скорость движения частиц постоянна и колеблется в зависимости от качества сока, 3—12 *см/мин*; во второй фазе осадок уплотняется и скорость оседания резко замедляется, составляя 0,003—0,03 *см/мин*. Рассмотрен ряд факторов, влияющих на скорость осаждения осадка, как-то: сорт и условия вегетации тростника, значение плотности сока, метода дефекации, механич. воздействия на осадок, т-ры, pH сока, вспомогательных материалов (фосфаты, бентонит, литрон, формальдегид), ускоряющие осаждение осадка или улучшающие степень прозрачности декантата. В частности, отмечается, что повышение плотности сока на 10% уменьшает скорость уплотнения осадка на 20%, что применение центробежных насосов приводит к дроблению осадка и ухудшению скорости его оседания, что добавление бентонита в кол-ве 0,12—0,7 *кг* на 1 *т* тростника приводит к получению более прозрачного декантата, но увеличивает объем грязи.

Г. Бенин

73127. **Адсорбция воды клетчаткой сахарного тростника. Келли** (Water adsorption on sugar cane fibre. Kelly F. H. C.), Internat. Sugar J., 1957, **57**, № 698, 36—38 (англ.)

Образцы клетчатки, полученные после удаления из измельченной пробы тростника сахара и других растворимых в-в и высушенные при 105°, в кол-ве ~ 1 *г* помещали в эксикаторы, где поддерживали строго определенное давление водяного пара, применяя р-ры H_2SO_4 различной конц-ии, и через 40 час. взвешивали. Установлено равновесное содержание влаги в клетчатке в зависимости от давления пара; опыты вели при 27 и 51°. Найдено, что при давлении пара 27,3 *мм* рт. ст., при 27° равновесная влажность клетчатки достигла 35,03%, а при 51° и давлении пара 97,2 *мм* рт. ст.— 37,38%.

Г. Бенин

73128. **Методы идентификации и установления количественных соотношений альфа- и бета-форм молочного сахара. Коваленко М. С.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1956, **14**, 210—214

Испытаны метод электропроводимости H_3BO_3 в присутствии различных форм сахаров и метод рентгенофотометрии для исследования α- и β-форм лактозы в кристаллич. состоянии.

А. П.

73129. **Термо-электролитическое удаление белков из сыворотки как метод, улучшающий производство лактозы. Масяк, Пияновский** (Elektrolityczno-termiczne odbiałczanie serwątki jako metoda usprawniająca wyrób laktozy. Masiak A., Pijanowski E.), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 2, 76—77 (польск.)

Обработка сыворотки 10—12 час. постоянным током 20 *в*, 1 *а* при алюминиевом аноде и угольном катоде, с последующим подогревом до 100°, дает лучшие результаты выделения лактозы, по сравнению с подогреванием сыворотки после ее нейтр-ции до pH 6,2. Первый способ экономичнее и дает выход лактозы 85—95%, второй — 36%.

З. Фабинский

73130. **Испытание различных фильтрационных тканей для фильтрпрессов сатурационного сока. Монссон** (Tests of different types of filter cloth material for carbonation filter presses. Månsson Sven O. Socker. Handl. II, 1956, 12, № 8, pp. 59—72, ill.) (англ.)

Ряд лет на шведских з-дах испытывались фильтрационные ткани для выбора наилучших из них для фильтр-прессов сока 1-й сатурации, в том числе (в *г/м²*): хлопчатобумажные 330, льняные 620, джутовые 570—700, сисалевые 1700—1811, перлоновые 360—510, найлоновые 230—610 и др. Указаны также число нитей по основе и утку и прочность на разрыв новых и бывших в употреблении тканей. Испытания велись с соком 1-й сатурации, щелочностью 0,065—0,085% CaO и т-ру 95—98°; давление на фильтр-прессах 0—5 *атм* и вода для высолаживания имела т-ру 45—60°. Устанавливались степень усадки, длительность работы, фильтрационная характеристика, способность к стирке в различных условиях и стоимость. Рекомендуется для фильтр-прессов сока 1-й сатурации применять фильтрационные ткани типа перлон или найлон ~ 600 *г/м²*, с числом нитей (на 1 *см*) по основе 15—20 и по утку 10—15. Ткани должны быть обработаны так, чтобы не иметь значительной усадки при стирке.

Г. Бенин

73131. **Расчет производительности ротационного диффузионного аппарата. Коваль Е. Т.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 3, 15—20

Для расчета производительности (*A*) двухзаходного ротационного диффузионного аппарата в *т/час* предлагается ф-ла $A = 0{,}067 \cdot D^3 \gamma \cdot n\,(1 + B)$, где *D* — диам. барабана в *м*, γ — уд. вес смеси сока и стружки в *т/м³*, *n* — число оборотов барабана в 1 час, β — коэф. откачки. Эта же ф-ла с заменой коэф. 0,067 на 0,074 может быть применена для нормирования производительности однозаходного ротационного аппарата.

Г. Бенин

73132. **Автоматический плотномер конструкции С. И. Соколова. Коновалюк П. Н.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 3, 38—40

Дан чертеж и описана конструкция прошедшего производственные испытания (в условиях сахаро-рафинадного з-да) автоматич. плотномера типа ПС-1, выпускаемого киевским з-дом КИП. Принцип действия основан на сравнении гидростатич. давления столба исследуемой жидкости с гидростатич. давлением такого же столба эталонной жидкости. Прибор дает возможность измерять плотность жидкости в пределах от 0 до 75% сухих в-в. Цена делений шкалы 1%. Погрешность в показаниях прибора при плавно меняющейся плотности (в пределах не более 5% сухих в-в) не превышает ±1%. Плотномер автоматически вводит поправку на т-ру.

Н. Баканов

73133. **К вопросу об инвертированной мелассе. Сенен-Вьего** (Observaciones en mieles invertidas. Senen Viego), Bol. azuc. mexicano, 1956, 6, № 88, 17—25 (исп.)

XUM

В целях повышения эффективности и понижения стоимости разобраны стадии произ-ва инвертированной мелассы (обработка дрожжей, стерилизация патоки, определение процента растворимых несахаров от всех растворимых твердых в-в, влияние движения патоки в кристаллизаторах на процесс инверсии, определение процента инверсии, содержащейся сахарозы, определение кол-ва расхода дрожжей в зависимости от инвертированной сахарозы, увеличение кол-ва твердых в-в при инверсии, чистка котлов и т. д). Изложены результаты ряда опытов, наблюдений, цифровых данных и ф-л, которые частично могут изменить процесс ее изготовления. Г. Логинова

73134. **Получение стойкого раствора крахмала. Попов П. Г.** (Одержання стійкого розчину крохмалю. Попов П. Г.), Наук. праці. Харківськ. ін-т інж. комун. будівництва, 1956, зб. 7, 229—234 (укр.; рез. русск.)

Сообщается о способе консервирования индикаторных р-ров крахмала добавлением к последним небольших кол-в ионов Ag (стойкость > 8 месяцев) или Cu (стойкость > 5 месяцев). Во всех случаях прибавление J давало чистое, синее окрашивание. Такие р-ры крахмала пригодны для качеств. определения Cu и при йодометрич. титровании. Для качеств. определений достаточно к р-ру крахмала прибавить несколько капель обычных лабор. р-ров $AgNO_3$ или $CuSO_4$. Для йодометрич. титрования готовится крахмальный р-р с добавкой ионов Ag конц-ии $\leqslant 10^{-6}$ *г/л* и ионов $Cu \leqslant 10^{-3}$ *г/л*. Добавка указанных кол-в Ag и Cu на результатах титрования не сказывается. Н. Баканов

73135. **Стандартные цветные стекла для кленового сиропа. Брайс, Тернер** (Glass color standards for maple sirup. Brice B. A., Turner Arthur, Jr), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 4, 293—299 (англ.)

Приводится характеристика стандартных колориметрич. стекол и цветных р-ров, рекомендуемых для определения цветности кленовых сиропов. Описан улучшенный компоратор для сравнения цветности сиропа со стандартными цветными стеклами. Г. Бенин

73136 Д. **Пути повышения производительности труда на сахаро-рафинадных заводах. Покровская Н. Б.** Автореф. дисс. канд. экон. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1957

73137 Д. **Исследование теплообмена при варке утфеля второго продукта. Гаряжа В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. технол. ин-т пищ. пром-сти, Киев, 1957

73138 П. **Деионизация с помощью смеси анионо- и катионообменных смол. Кунин, Мак-Гарви** (Mixed bed deionization. Kunin Robert, McGarvey Francis X.) [Rohm and Haas Co.]. Канад. пат. 512988, 17.05.55

Циклический способ деионизации жидкости состоит в контакте ее со смесью анионообменной смолы (АС), которая имеет уд. в. < 1,15 и содержит четвертичные аммониевые группы, связанные через $—CH_2—$ с ароматич. кольцами полистирола, и катионообменной смолы (КС), которая имеет уд. в. > 1,25 и содержит группу SO_3H. Жидкость отделяют от смеси смол и пропускают снизу вверх воду через эту смесь в колонне со скоростью, достаточной для того, чтобы вызвать расширение слоя смол на 100—300% и разделение смеси на 2 слоя. При увеличении скорости подачи воды (с 81 до 122 *мл* через 1 *см*^{2} поперечного сечения колонны в 1 мин.) АС «всплывают» и отделяются таким образом от КС. Разделенные АС и КС регенерируют и вновь смешивают. Указанным способом, напр., удаляют ионизирующиеся в-ва из р-ров сахара; в качестве АС употребляют сополимер стирола и дивинилбензола. И. Шалавина

См. также: Механизм разложения сахаров 78719. Новый дисахарид при кислотной реверсии D — галактозы 71720. Окисление тетраацетатом свинца восстанавливающих дисахаридов 71722. Определение сахаров 24101Бх. О роли ленинградских ученых в развитии сахарного произ-ва 70789. Инвертированная меласса 73133. Механизм образования полисахаридов 71713. Физико-химия агара 71322. Профзаболевания у рабочих сахарных заводов 73530.

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

73139. **Витаминные дрожжи. Куттер** (Die Vitaminhefe. Kutter Fritz), Schweiz. Brauer.-Rundschau, 1957, 68, № 4, 47—50 (нем.)

Приведены данные по содержанию витаминов в дрожжах. Описаны современные способы произ-ва пищевых и кормовых дрожжей. 7 фотографий. Г. Ошмян

73140. **Ферментативные изменения в пекарских дрожжах при их сушке и длительном хранении. Проскуряков Н. И., Опарышева Е. Ф.**, Микробиология, 1956, 25, № 5, 600—606

Изучено изменение активности ферментов дрожжей: дегидраз, каталазы, пероксидазы, инвертазы, карбоксилазы и протеолитич. ферментов — в процессе сушки дрожжей и хранения сушеных дрожжей. Обнаружено возрастание активности ферментов в процессе сушки дрожжей, что обусловлено изменением проницаемости оболочки дрожжей по мере высушивания. В контрольных опытах с прессованными дрожжами ферменты адсорбированы на клеточных структурах и при кратковременном настаивании дрожжей в воде не переходят в окружающую среду. При герметич. хранении сушеных дрожжей в течение 15 месяцев наблюдалось снижение подъемной силы с 63—75 мин. до 180—242 мин. При этом активность каталазы и пероксидазы не изменялась, активность дегидраз понижалась, усиливалась деятельность протеолитич. ферментов; при высокой влажности сушеных дрожжей активность дегидраз и протеолитич. ферментов возрастала. Описана методика определения ферментов в дрожжах. М. Плевако

73141. **Усовершенствованные среды и методы для выявления посторонних микроорганизмов в хлебопекарных дрожжах. Леви** (Improved media and methods for the estimation of infecting organisms in baker's yeast. Levi J. D.), J. Inst. Brew., 1956, 62, № 3, 261—264 (англ.)

На поверхности брусков прессованных дрожжей (Д) обычно развиваются белые пушистые колонии грибков *Oidium lactis*, если кол-во их превышает одну клетку на 1 *г* пекарских Д. Посторонние дрожжевые грибки, присутствующие в небольшом кол-ве в прессованных Д, трудно выявить при обычном методе посева 0,1 *г* Д на расплавленные агаровые среды в чашки Петри. Для определения примеси грибков *O. lactis* в прессованных Д надежные результаты получаются при посеве $\geqslant 1$ *г* Д, размешанных в 100 *мл* 0,5%-ного солевого р-ра и перенесенных затем в 100 *мл* агаровой питательной среды двойной конц-ии, предварительно расплавленной и охлажд. до 60°; полученную взвесь выливают в гигантскую чашку Петри, применяемую при испытании антибиотиков и состоящую из алюминиевого кольца, диам.

ХИМ

30 *см*, накрытого двумя тяжелыми стеклянными пластинками. Незначительное кол-во посторонних грибков в маточной культуре можно обнаружить путем посева 200 *мл* дрожжевого молока, содержащего 60% Д на 20—40 *мл* конц. минер. среды с янтарной к-той в качестве источника углерода (pH 5,0). После двух и пяти дней выдержки при 30° из жидкой среды производят высев 1 *мл* на такую же среду с агаром в чашку Петри. В заводской практике пригодны маточные Д, давшие положительный результат при высеве 1 *мл* на 3—4-й день. Приведена рецептура избирательных синтетич. сред для выявления *O. lactis* при высеве 1—10 *г* прессованных Д. Е. Плевако

73142. **Размножение дрожжей при непрерывном брожении. Коновалов С. А.,** Спирт. пром-сть, 1957, № 2, 20—21

Установлено, что при непрерывном способе сбраживания крахмалистых сред вполне возможно осуществлять главное брожение в одном аппарате. Бражка должна содержать сухих в-в 3,5—5° при конц-ии исходного затора 15,5—16,5° (по сахарометру), спирта 6,5—7,5%, несброженного сахара (мальтозы) 1,5—3%, конц-ия дрожжевых клеток должна быть 90—120 млн. в 1 *мл*. В качестве задаточных дрожжей применять отъем бражки, продезинфицированный H_2SO_4. Скорость протока затора должна обеспечивать полуторакратную и двукратную сменяемость бражки, а затем трехкратную в течение суток. Высокая конц-ия спирта в бражке тормозит развитие инфекции в течение 72—96 час. В условиях непрерывного брожения дрожжевая клетка размножается и одновременно сбраживает сахара в среде с высокой конц-ией спирта. Г. Новоселова

73143. **Расчет спиртосъема в бродильных чанах. Фертман Г. И., Светник Р. Ю.,** Спирт. пром-сть, 1957, № 2, 18—19

73144. **Об образовании сероводорода при спиртовом сбраживании паточного сусла. Древс, Шпехт, Визенак** (Über die Schwefelwasserstoffbildung bei der alkoholischen Melassegärung. Drews B., Specht H., Wiesenack R.), Branntweinwirtschaft, 1957, 79, № 6, 105—110 (нем.)

Анализом современных данных по вопросу образования H_2S в ходе спиртового брожения выявлена важная роль S в процессах жизнедеятельности дрожжей. Лабор. исследования влияния отдельных факторов на образование H_2S при 3-суточном сбраживании паточного сусла конц-ией 15—16° Баллинга проводили на патоке со следующими показателями: конц-ия 78,5° Баллинга, выход безводн. спирта 30,92 *л* на 100 *кг*, содержание N 1,65%, S 0,14%, из которых неорганич. в форме SO_4 55,8%. Среднее содержание H_2S в газах брожения 0,4 *мг/гл* бражки. Влияние расы дрожжей на образование H_2S оказалось решающим. Кол-во H_2S, образованного 8 испытанными расами дрожжей, колебалось в пределах от 0 до 0,716 *мг/гл* бражки, причем для каждой расы характерна своеобразная динамика накопления H_2S в ходе брожения. Г. Ошмян

73145. **Исследование процесса перегонки паточной бражки на насадочных колоннах. Цыганков П. С., Стабников В. Н.,** Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 16, 111—119

Опытами с колонкой диам. 255/275 *мм*, построенной по принципу эмульгационной насадочной колонны В. В. Кафарова и Л. И. Бляхмана (Хим. пром-сть, 1051, № 8; Заводск. лаборатория, 1951, № 12), установлена возможность перегонки паточной бражки на насадочных колоннах с реечной насадкой и подслоем из кольцевой насадки, работающих в режиме принудительного эмульгирования. Наибольшая эффективность получена при максимуме нагрузки колонны и минимуме удерживающей способности насадки. Общая высота слоя насадки, необходимая для бражной колонны, составляет ~7 *м* (6,5 *м* реечной и 0,5 *м* кольцевой). Съем спирта с 1 $м^3$ насадки составил 16,4 *дкл* в 1 час. Колонна обеспечивала полное вываривание спирта из паточной бражки с конц-ией **8,6 об.%. Потери спирта с бардой ≤0,015 об.%. При**ведены схемы опытной перегонкой установки, и эксперим. кривые, характеризующие работу колонны. Г. Ошмян

73146. **О расходе пара при эпюрации спирта. Цыганков П. С.,** Спирт. пром-сть, 1957, № 2, 9—15

Установлено, что расход пара при эпюрации спирта определяется составом спирта-сырца и числом тарелок в выварной части эпюрационной колонны и не зависит от конструкции аппарата. Описан метод ориентировочного расчета уд. расхода пара. Г. Н.

73147. **К вопросу о выработке спирта высшей очистки на брагоректификационных аппаратах. Беспечный Д. В.,** Спирт. пром-сть, 1957, № 2, 26—28

73148. **Ректификация паточного сырого спирта на Калужском ликеро-водочном заводе. Грязнов В. П., Соколов Б. И.,** Спирт. пром-сть, 1957, № 2, 24—25

При переработке паточного спирта-сырца низкого качества, содержащего альдегидов 0,12 об.%, к-т 80 *мг/л* и эфиров 320 *мг/л*, выделение альдегидов возможно, если колонна периодически действующего аппарата в начальный период сгонки будет работать подобно эпюрационной колонны непрерывно действующего аппарата, а куб аппарата будет являться сборником эпюрата. Аппарат прогревают острым паром через барботер до полного давл. 2200—2300 *мм* вод. ст., загружают 325 *дкл* спирта (в пересчете на безводн.) подавая сырец из напорного бачка на 5 или 10 верхнюю тарелку, со скоростью, равной 1,2—1,3 скорости отбора 1 сорта. Спирт-сырец полностью освобождался от альдегидов. Г. Новоселова

73149. **Получение ректификованного спирта высшего качества путем замедленной ректификации. Шарага** (Obtinerea spirtului rafinat de calitate superioară prin rectificare încetinită. Şaraga E.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 10, 20—23 (рум.)

Описаны методы замедленной ректификации спирта на 2-х румынских з-дах. На обоих з-дах спирт-сырец предварительно нейтрализуют каустич. содой. На 1 з-де процесс сводится к получению из спирта-сырца 92,5%-ного ректификованного спирта I и II сортов; головные фракции составляют 4%, хвостовые фракции 2%, потери 1,5%. На 2-м з-де уменьшено кол-во головных и хвостовых фракций, подвергающихся ректификации. А. Марин

73150. **О горячих спиртных напитках и потерях спирта при приготовлении грога. Пранге** (Über die Alkoholverluste bei der Zubereitung von Grog, ein Beitrag zur Beurteilung von alkoholischen Heißgetränken. Prange G.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1957, 53, № 1, 13—15 (нем.)

Экспериментально установлено, что потери спирта при приготовлении горячих спиртных напитков (на базе рома, коньяка и др.) составляют в среднем 8,1%, из них 2,7% при сливе из измерительного стакана и 5,4% при смешивании спиртного напитка с горячей водой, растворении сахара и 2-минутном стоянии горячего напитка. Приведены данные, характеризующие потери спирта по отдельным операциям приготовления горячих напитков. Г. Ошмян

73151. **Определение состава водных смесей этанола с изопропанолом. Штрахе, Мартинссен** (Gehaltsbestimmung wäßriger Äthanol-Isopropanol-Mischungen. Strache Fritz, Martiennsen

XUM

E r i k a), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1956, **104**, № 5, 339—344 (нем.)

Разработан способ определения этанола (**I**) и изопропанола (**II**) в водн. р-рах по показателю плотности и бихроматному числу окисления. Вначале определяют уд. вес р-ра и высчитывают по таблице ориентировочное суммарное содержание спиртов. Разбавляют р-р до конц-ии 1—2%. В мерную колбу на 500 *мл*, помещенную в лед, вносят 100 *мл* р-ра H_2SO_4 (45 вес.%) и 20 *мл* разб. спирт. р-ра, затем медленно (в течение 10 мин.) добавляют 50 *мл* 1 н. р-ра $K_2Cr_2O_7$, не допуская при этом улетучивания продуктов из колбы. Через 30 мин. реакционную смесь доводят водой до метки, 25 *мл* переносят в колбу, разбавляют 200 *мл* воды, добавляют ~ 1 *г* KJ, выдерживают 10 мин. и титруют 0,1 н. р-ром гипосульфита избыток р-ра $K_2Cr_2O_7$ в присутствии крахмала. Приведен пример вычисления результата определения. Разработан графич. метод расчета полученных результатов. Удлинение продолжительности окисления > 25 мин. не влияет на точность определения, необходим излишек $K_2Cr_2O_7$ в реакционной смеси. При проверке метода на смесях **I** и **II** в различных соотношениях (до 50%), погрешность определения 0,33 *г* на 100 *мл*. Г. Ошмян

73152. Определение кислот и сложных эфиров в спирте. Ш у л ь м а н М. С., Г а в р и к о в а О. Ф., Спирт. пром-сть, 1957, № 2, 16—17

Модифицирован принятый метод (ГОСТ 5964—51). Рекомендуется для удаления CO_2 кипятить водно-спиртовый р-р в течение 10 мин. (вместо 30 мин.), вести омыление в течение 15 мин. и фенолфталеин заменить бромтимоловым голубым (0,1%-ный р-р в 20%-ном спирте), дающим переход окраски при pH 6,0—7,6. Сравнительные определения содержания к-т и эфиров по принятому и модифицированному методам дали близкие результаты. Г. Новоселова

73153. Применение 4-оксибензальдегид-3-сульфокислоты при определении сивушного масла колориметрическим способом. М а т е р с, Ш ё н е м а н (4-hydroxybenzaldehyde-3-sulfonic acid as a reagent in the colorimetric fusel oil determination. M a t h e r s A l e x P., S c h o e n e m a n R o b e r t L.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, 39, № 3, 834—844 (англ.)

Модифицирован метод Комаровского. К 50 *мл* перегнанного спирта прибавляют 20 *мл* 0,5 н. NaOH, кипятят 15 мин. с обратным холодильником, медленно отгоняют ~ 50 *мл*, доводят водою до 50 *мл*. Помещают 0,1 *мл* этого р-ра в мерную колбу на 10 *мл*, прибавляют 0,1 *мл* р-ра Na-соли 4-оксибензальдегид-3-сульфокислоты (1 *г* в 25 *мл* воды) и 2 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают смесь 30 мин. в кипящей водяной бане, охлаждают, доводят до метки конц. H_2SO_4 и определяют поглощение при 445 *мμ* спектрофотометром Бекмана модель DU. В аналогичных условиях определяют поглощение 0,1 *мл* 50%-ного этанола, не содержащего сивушного масла, для внесения поправки при вычислении результатов определения. Для типовых р-ров используют изобутиловый спирт с т. кип. 107—108° и изоамиловый спирт с т. кип. 131—132° отдельно или в различных соотношениях. В условиях определения выявлена прямолинейная зависимость между светопоглощением и содержанием сивушного масла до конц-ии 1,5 *г/л*, свыше которой необходимо увеличить кол-во реактива. Для выявления соотношения высших спиртов необходимо параллельно определить светопоглощение исследуемого образца при 445 и 560 *мμ*, пользуясь при этом значениями поглощения (в пересчете на конц-ию 1 *г/л*): для изобутилового спирта 0,678 и 2,737 соответственно, а для изоамилового спирта 0,418 и 0,472. Установлено, что этиловый и пропиловый спирты дают незначительную окраску. Метод Аллен-Маркуардта дает по сравнению с описанным несколько заниженные результаты определения. Приведены результаты сопоставимых определений сивушного масла двумя методами в образцах виски и других спиртных напитков, а также спектральные кривые поглощения изобутилового и изоамилового спиртов в чистом виде и в разных сочетаниях при длине волны от 400 до 650 *мμ*. Г. Ошмян

73154. Использование отходов спиртового производства. В а л ь с е к и (Alguns aspectos do ploblema da vinhaça. V a l s e c h i O c h á v i o), Brasil açucareiro, 1955, 46, № 5, 57—62 (порт.)

73155. Ферменты, продуцируемые штаммами *Aspergillus*, и влияние их на качество сакэ. К а г э я м а (麴菌菌株の酵素的特性と之れが酒質に及ぼす影響. 蘆山公雄), 醱酵工學雜誌. Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, 34, № 12, 584—587 Discuss., 587—588 (японск.)

73156. Методы обработки отходов перегонки сусла при производстве очищенного сакэ. 4. Показатели длительной обработки. Т а к э и, У э к и, О к а м о т о, К о б а я с и (酒精製造醪の蒸溜廢液處理に關する研究. 第4報. 長期管理の經過と成果について. 武居好雄, 植木正信, 岡本昇, 小林彌), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1955, 13, № 10, 1—20 (японск.)

Описываются методы биохим. обработки барды и необходимое для этой цели оборудование. Сообщение 3 см. РЖХим, 1957, 32872. Ким Су Ен

73157. Изучение ячменя и солода. X. Влияние высыхания и нагревания на прорастаемость зерен покоющегося ячменя. Э с с е р и, П о л л о к (Studies in barley and malt. X. Note on the effect of desiccation and of heating on the germinative behaviour of dormant barley. E s s e r y R. E., P o l l o c k J. R. A.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 3, 221—222 (англ.)

Показано, что хранение ячменя при 40° вызывает после 3 дней повышение энергии прорастания независимо от величины высыхания зерен. Стимуляция прорастания вследствие одного только подсыхания невелика. Нагревание (с высушиванием или без высушивания зерна) не влияет во всех случаях на водочувствительность ячменя. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 32878. А. Емельянов

73158. Определение аромата солода объективным методом. Т р к а н, Д о л е ж а л о в а (Stanovení vůně sladu objektivní metodou. T r k a n M., D o l e ž a l o v á A.), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 5, 98—100 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Описаны опыты характеристики интенсивности аромата солода кол-вом летучих ароматич. в-в, извлекаемых из затора струей инертного газа, определяемых перманганатным методом. Исследован аромат образцов солода различных типов; наибольшее кол-во ароматич. в-в найдено в солоде пильзенского типа. А. Емельянов

73159. Оценка степени растворения солода по числу Хартонга. Г л а в а ч е к, К а л е н д а (Posouzení rozluštění sladu Hartongovým číslem. H l a v á č e k I v o, K a l e n d a V á c l a v), Kvasný průmysl., 1957, 3, № 4, 73-78 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Предложена модификация метода Хартонга, предусматривающая изменение т-р отварок солода и уменьшение числа оборотов мешалок, ускоряющее определение для производственного контроля. Приведены данные двух серий опытов, из которых следует, что число Хартонга для чехословацких солодов получается несколько выше стандартных норм, что указывает на высокие качества солода (ячменя) Чехословакии. А. Залманзон

73160. Белковые вещества ячменя и солодовый экстракт. Ш у с т е р, Г р ю н е в а л ь д (Gersteneiweiß und Malzextrakt. S c h u s t e r K a r l, G r ü-

newald Julius), Brauwelt, 1957, B97, № 43—44, 731—736 (нем.; рез. англ., франц.)

На основании микросоложения большого кол-ва образцов ячменя доказано, что по динамико-биологич. свойствам различных сортов можно, вводя некоторый коэф., предсказать выход экстракта и представить его в виде функции содержания белковых в-в или другой величины, напр. веса 1000 зерен. Предлагается классифицировать ячмени на 3 группы: 1) со стабильным содержанием экстракта, 2) с лабильным содержанием и 3) с малым кол-вом экстракта. Результаты 5-летнего исследования ячменей, устанавливающих связь выходов экстракта с содержанием белковых в-в, представлены в виде кривых, по которым можно устанавливать предполагаемый выход экстракта по белковым в-вам. А. Емельянов

73161. **Химия соложения. Кук** (The chemistry of malting. Cook A. H.), New Scientist, 1957, № 20, 32—34 (англ.)

73162. **Исследования свойств различных сортов яровых ячменей. Ауфхаммер, Фишбек** (Untersuchungen über die Korneigenschaften verschiedener Sommergerstenformen. Aufhamer G., Fischbeck G.), Brauwelt, 1957, B97, № 43—44, 725—730 (нем.; рез. англ., франц.)

В результате 7-летней работы установлено, что существует отрицательное соотношение —0,67 между толщиной и содержанием оболочек в ячмене, а также соотношение —0,51 между толщиной оболочек и содержанием в ячмене белковых в-в. Установленные соотношения недостаточны, однако, для точного определения в отдельных случаях содержания оболочек и белковых в-в. Исследование отношения длины зерна к его ширине показало, что здесь существуют большие различия у различных сортов ячменя. Показана связь между коротким зерном и меньшим содержанием белковых в-в, которая объясняется изменениями в содержании белка в алейроновом слое зерна. Неожиданно высокое соотношение 0,87 найдено между формой зерна и содержанием в нем оболочек. Поэтому заключение о содержании оболочек по форме зерна более надежно, чем по их толщине. Форма зерна должна быть основным качеств. признаком в оценке пивоваренного ячменя. А. Емельянов

73163. **Отбор проб и анализ хмеля в пивоваренном производстве. Распределение воды и α-кислот в партиях хмеля. Мейльгор** (Probenahme und Analyse des Hopfens in der Brauerei. Die Verteilung von Wasser und α-Sauren in Hopfenpartien. Meilgaard M.), 793—797 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведено статистич. обследование 200 проб от 10 партий хмеля, которым установлено, что в упаковках хмеля одной и той же партии колебания влажности равны 0,3—0,6%, а содержания α-кислот 0,1—0,5%. Небольшие колебания найдены в свежем хмеле, который при упаковке был хорошо смешан. Напротив, значительные колебания обнаружены в плохо смешанных партиях. В пределах одного мешка найдены колебания: в содержании воды 0,2—0,7%, α-кислот 0,08—0,45%. Распределение α-кислот не зависит от положения хмеля в мешке. Влажность показывает значительные колебания в сырых и сухих мешках (до 1,5%). На основании проведенных исследований предложен простой и быстрый способ отбора пробы хмеля, подробное описание которого приводится. А. Емельянов

73164. **Анализ хмеля. Верзеле** (Hop analysis. Verzele M.), Wallerstein Labs Communs, 1956, 19, № 67, 323—343 (англ.; рез. франц., исп., нем.)

Проведено сравнительное изучение методов определения α-кислот (I) (гумулон, когумулон и адгумулон), определяющих в основном горечь хмеля. Показано, что способ отбора проб хмеля в значительной степени влияет на результаты анализа: верхушки и донышки шишек содержат различное кол-во I, вследствие чего при недостаточном смешивании разных частей шишек можно получить колебания в содержании I до 15% для одного и того же растения. Описаны и испытаны следующие методы количеств. определения I: 1) Олдертона и сотрудников, по которому измеряют поглощение метаноловым экстрактом хмеля УФ-лучей; 2) спектрометрич. метод Верзеле и Говарта, основанный на поглощении I в бензоле, содержащем небольшое кол-во пиперидина, лучей с длиной волны 410 *мμ*; 3) хроматографически-поляриметрич. метод, согласно которому 10 *г* измельченного хмеля помещают в колонку, содержащую 5—10 *г* сухого силикагеля и пропускают 250 *мл* бензола через хмель и силикагель. Оптич. вращение элюата измеряют поляриметрически, полученную величину умножают на 5,33, получая содержание I в хмеле. Вариацией метода является прямая поляриметрия хмелевого бзл. экстракта без хроматографии, однако этот метод сопряжен с трудностями и дает заниженные результаты. Лучшим по точности и простоте выполнения признан хроматографически-поляриметрич. метод. А. Емельянов

73165. **Успехи в изучении химии составных частей хмеля и их значение для технологии пивоварения. Ригби** (Recent advances in the chemistry of hop constituents and their significance in brewing technology. Rigby F. L.), Brewers'J. (Engl.), 1957, 93, № 1100, 236—239; № 1101, 286—290 (англ.)

Доклад, зачитанный на 69-м ежегодном собрании ассоциации пивоваров США (Master Brewers'Association), в котором дается обзор литературы (до 1956 г.) по вопросам: смолы хмеля, α-мягкая смола, определение горечи, корреляция показателей горечи пива, определяемых органолептич. и хим., β-кислоты, ароматич. масла. Библ. 33 назв. А. Емельянов

73166. **Рефрактометрический метод определения горьких веществ в хмеле. Пирацкий, Бейтнер** (Eine refraktometrische Methode zur Bestimmung der Bitterstoffe im Hopfen. Piratzky W., Beitner H.), Brauwelt, 1957, B97, № 43—44, 742—744 (нем.; рез. англ., франц.)

25 *г* средней пробы хмеля с 250 *мл* бензолсодержащего ацетона (25 *мл* бзл. на 1 *л* ацетона) измельчают в машине Акра при 12 000 об/мин. Сразу же фильтруют через складчатый фильтр в плотно закрывающуюся колбу. Воронку держат покрытой. Фильтрат применяют для определения показателя преломления с помощью погружного рефрактометра Цейсса при 20°. Увеличение на 1 деление последнего по сравнению с чистым р-ром соответствует 1,7% общего содержания смолы в воздушно-сухом хмеле. Для определения кол-ва мягких смол из 30 *мл* р-ра отгоняют ацетон и остаток обрабатывают гексаном. После осветления р-ра (через ~ 0,5 часа) его фильтруют и определяют указанным выше способом величину показателя преломления. Увеличение на 1 деление соответствует 1,1% мягких смол в воздушно-сухом хмеле. А. Емельянов

73167. **Концентрирование мальтазы. Филипс** (The concentration of maltase. Phillips A. W.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 3, 223—226 (англ.)

Описано получение препарата мальтазы в 200 раз более активного, чем в исходном материале, выделением из культуры на охмеленном сусле штамма *Sacch. cerevisiae*, применяемого при брожении пива. А. Емельянов

73168. **Происхождение, производство, свойства и использование в пивоварении бактериальных препа-**

XUM

ратов α-амилазы. 1. Вайан (L'origine, la fabrication, les propriétés et l'utilisation en brasserie de l'alpha-amylase bactérienne (1). Vaillant Jean-Marie), Petit j. brasseur, 1957, 65, № 2645, 321 (франц.)

Сообщается о результатах успешной обработки риса на пивоваренных з-дах препаратами α-амилазы, полученными с помощью *Bac. mesentericus* Boidin, засеваемой на стерильном сусле. Отмечается высокая разжижающая крахмал активность препарата.

Е. Емельянов

73169. **Использование желатины, как осадителя при обработке пива в подвалах американских пивоваренных заводов. Меллер** (The use of gelatin as a precipitant in american cellaring operations. Moeller William M.), Brewers Digest, 1957, **32**, № 2, 52—53, 67 (англ.)

Желатину сначала замачивают в холодной воде, затем растворяют в горячей. На 454 *г* набухшей желатины идет 6,84 *л* воды с т-рой 71—93°. По охлаждении р-ра желатины до 65,6—71,1° его вливают в герметически закрываемый чан с пивом через отверстие в верхней части чана. Перед этим постепенно, в течение 3—4 час., понижают до атмосферного давление, образовавшееся после наполнения чана. Р-р желатины при т-ре < 60° плохо перемешивается с пивом. Затем чан наполняют CO_2 до давл. 0,54—0,62 *атм* и выдерживают ⩾ 5 дней. Более длительный срок выдерживания (8—10 дней) дает лучшее осветление. Затем пиво фильтруют с применением кизельгура. При фильтровании пива, обработанного желатиной, уменьшается расход кизельгура и увеличивается скорость фильтрования на 25%. На 12 000 *л* пива расходуют 454 *г* желатины.

А. Кононов

73170. **Азотистые вещества материалов пивоваренного производства. IX. Пурины сусла и их изменения при пивоварении. Гаррис, Парсонс** (Nitrogenous constituents of brewing materials. IX. The purines of wort and their fate in brewing. Harris G., Parsons R.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 3, 227—236 (англ.)

Из сусла, полученного настаиванием, выделены и определены хроматографией на бумаге производные пуринов; большая часть этих соединений состоит из нуклеозидов, аденозина и гуанозина вместе с их аглюконами аденином и гуанином и, в некоторых случаях, с продуктами дезаминирования: гипоксантином и ксантином. Состав сусла изменяется в зависимости от условий затирания: высокие т-ры дают сусло с более высоким соотношением нуклеозидов и свободных пуринов, чем заторы при низких т-рах. Сбраживание сусла чистыми культурами низовых дрожжей приводит к быстрой ассимиляции свободных пуринов (аденина и гуанина) и к образованию соответствующих рибозидов (в некоторых случаях вместе с гипоксантином и ксантином). Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 49899.

А. Емельянов

73171. **О коагулируемых белковых веществах пива при его изготовлении. Кольбах** (Die koagulierbaren Eiweißstoffe im Bier und bei dessen Bereitung. Kolbach P.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1957, **10**, № 5, 51—56 (нем.)

Устойчивость пены и белковая стойкость пива в значительной степени обусловлены процессами, происходящими при варке охмеленного сусла. Пеностойкость зависит от альбумоз и продуктов превращения α-кислот. Белковая муть связана с присутствием высокомолекулярных белковых в-в, образующих труднорастворимые соединения с дубильными в-вами хмеля. Исследованием значения коагулируемого белка установлено заметное влияние его содержания на пеностойкость. При варке охмеленного сусла одновременно с осаждением белка, понижающим пеностойкость, в сусло переходят горькие в-ва хмеля в равной степени ее повышающие. Белковая стойкость пива в очень большой степени зависит от содержания в нем дубильных в-в хмеля. При кипячении сусла без хмеля образование мути в пиве при его охлаждении снижается с увеличением времени кипячения и осаждением большего кол-ва коагулируемого белка.

А. Емельянов

73172. **Цвет пива и нефелометрия формазиновой мути. Янсен** (Beer colour and the nephelometry of formazin hazes. Jansen H. E.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 3, 204—210 (англ.)

С помощью суспензий формазина (I) (2,5 *г* чистого гексаметилентетрамина растворяют в 25 *мл* дистил. воды и добавляют к этому р-ру 25 *мл* 1%-ного р-ра чистого сульфата гидразина. После смешивания и 24-час. выдержки осадок стабилизируется. 10 *мл* этой основной суспензии растворяют в 100 *мл* дистил. воды и получают стандартную суспензию, которую нельзя хранить > 1 недели), которые добавляют в кол-ве 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 *мл* к 100 *мл* пива или воды получают помутнение, измеряемое нефелометром, пропорциональное по интенсивности кол-вам I. Проведено сравнение величин помутнения, вызванного добавлением суспензий I, в образцах пива различного цвета и найдено соотношение между цветом пива и пропорцией величин помутнения и кол-ва I. Это влияние цвета на помутнение пива не имеет практич. значения, напр., для пильзенского пива.

А. Емельянов

73173. **О микробиологическом анализе воды на пивоваренном заводе. Хансен** (Neuere Gesichtspunkte für mikrobiologische Untersuchungen des Brauwassers. Hansen Albert), Brauwelt, 1957, **B97**, № 43—44, 754—757 (нем.)

Старые методы микробиологич. анализа воды, предназначенной для пивоварения, основаны на применении в качестве питательных сред только сусла или пива. На примере с *Coli aerogenes* показано, что следует пользоваться и методами, установленными для анализа питьевой воды.

А. Емельянов

73174. **Метод определения пеностойкости пива в стеклянной таре. Де-Клерк, Де-Дейккер** (Methode zur Bestimmung der Schaumhaltigkeit im Glas. De Clerck J., De Dycker G.), Brauwelt, 1957, **B97**, № 43—44, 700—703 (нем.; рез. англ., франц.)

Предлагается модификация метода Хартонга (Hartong B. D., Wschr. f. Brauerei, 1941, 58, 183), состоящая в измерении времени разрушения 1 *см* пены с помощью микроскопа при увеличении в 20—30 раз. Результат выражают, напр., так: число пеностойкости в сек. на 1 *см* 80; способность прилипания пены к стеклу по истечении 10 мин. (в %) 70, покрытие пеной пива через 10 мин. (в %) 100, внешний вид пены: равномерная, состоящая из мелких пузырьков. При проведении определений при 12° числа пеностойкости (в сек.) характеризуют: 100 — очень хорошую пену, 75 — средней устойчивости, 50 — нестойкую пену.

А. Емельянов

73175. **О пользовании сахарометром Баллинга в контроле пивоваренного производства. Кемпф** (Wie lange noch «Balling» — Saccharometer! Kämpf W.), Brauerei, 1957, **11**, № 34—35, 184—186 (нем.)

Рассмотрены недостатки сахарометра Баллинга, затрудняющие его использование для определения плотности (уд. веса) сусла. Предлагается отказаться от его применения в пивоваренной пром-сти, поскольку принятые в настоящее время таблицы Плато рассчитаны на проведение определений при 20°. Данные, полученные на сахарометре Баллинга, нуж-

XUM

даются в пересчетах, сопряженных с возможностью ошибок. Р. Залманзон

73176. **Исследование промывных вод пивоваренного производства. Сепарирование дрожжей с целью их использования. Бакманс-де-Вест-Мербек, Эдлин** (Etude des eaux résiduaires de brasseries (eaux chargées de levures). Separation des levures en vue de leur recuperation. Beeckmans de West-Meerbeeck, Edeline F.), F.), Bull. Centre belge etude et docum. eaux, 1957, № 35, 18—22 (франц.)

Для освобождения от механич. частиц вода после мойки бродильных чанов и лагерных танков подвергалась декантации, фильтрации или центрифугированию. Путем декантации из нее удаляли 90% дрожжей. Центрифугированием (на лабор. суперцентрифуге) получали совершенно прозрачную воду. Фильтрация под вакуумом обеспечивала получение осадка дрожжей с влажностью 65%. Лучшим способом извлечения дрожжей из промоев является центрифугирование (на суперцентрифуге), которое может обеспечить получение на з-де ежедневно ~ 100 *кг* дрожжей из промывных вод, при средней емкости бродильных чанов — 250 *гл* и лагерных танков — 210 *гл*. В. Платонова

73177. **О горечи пива. Исебарт** (Die Bitterkeit im Bier. Isebaert L.), Brauwelt, 1957, **B97**, № 43—44, 715—718 (нем.)

Рассмотрены причины образования горечи в пиве при верховом и низовом брожении (влияние хмеля: кол-во, сорт, способ задачи; значение горечи ячменя, дрожжей и воды). Основное влияние оказывает здесь хмель. При низовом брожении следует различать два характерных типа пива: сильно охмеленное с задачей ≥300 *г/гл* и слабо охмеленное сусло с задачей хмеля ≥150 *г/гл*. В 1-м случае большое значение имеет сорт хмеля и способ его добавления при варке сусла. Во 2-м случае влияние сорта хмеля сказывается не так сильно. Многолетними исследованиями показано, что оболочки некоторых сортов ячменя сообщают пиву горький привкус, который в отдельные годы сбора урожая имеет неприятный царапающий характер. Отдельные штаммы дрожжей могут в сильной степени повлиять на горечь пива, ассимилируя горькие в-ва или быстрее понижая pH сусла. Диффузия горьких в-в ведет к ухудшению качества горечи. Щел. вода образует неблагородную горечь. При задаче хмеля следует учитывать состав воды. А. Емельянов

73178. **Солодосушилка конструкции Латвийской сельскохозяйственной академии. Заринь П. Я., Аболиньш Я. Т., Зелтиньш П. Я., Стрельч П.,** Latv. lauksaimniecibas akad. raksti, Тр. Латв. с.-х. акад., 1956, вып. 5, 401—409

Разработана и испытана новая конструкция солодосушилки. При скорости воздуха ≥1 *м/сек* и непрерывном перемещении солода продолжительность сушки сокращается до 8 час. Для непрерывного процесса сушки солода наиболее пригодна вертикальная сушилка. Непрерывная сушилка в 8,5 раза производительнее периодически действующей вертикальной сушилки, расход теплоносителя сокращается в 3 раза, тепловой энергии на 30%. Размеры сушилки значительно меньше. Сокращение продолжительности сушки повышает экстрактивность солода. Непрерывность процесса обеспечивает равномерность технологич. режима, упрощает контроль и позволяет автоматизировать процесс, что сократит обслуживающий персонал до одного человека. Рекомендуется внедрение в произ-во солодосушилки Латвийской с.-х. академии (Сс — ЛСХА). Г. Новоселова

73179. **Результаты опытного производства уксуса методом погруженных культур. Коштял** (Výsledky pokusné výroby octa submersním kvašením. Košťál Jan), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 11, 256—257 (чеш.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Испытаны опытные установки Тома — Кутала, Грончека — Вистера и Яхимовича. Наиболее высокая производительность при наименьшей продолжительности брожения получена на установке Грончека — Вистера, которая испытана одновременно в производственных условиях. Во всех опытах применялись в качестве сбраживаемого субстрата вино и смесь вина со спиртовым затором. Г. Ошмян

73180. **Основы рациональной технологии и направление первичного виноделия центральной зоны Молдавии. Никандрова В. Н.,** Изв. Молдавск. фил. АН СССР, 1956, № 6, 13—27 (рез. молд., франц.)

Разработаны технологич. режимы и установлено направление в использовании сортов винограда центральной зоны Молдавии (ведущие типы — столовые, шампанские и полусладкие вина). Для произ-ва столовых белых вин рекомендовано 12 сортов винограда, столовых красных — 10 сортов, хереса — 6 сортов, вин типа портвейна — 4 сорта, полусладких — 5 сортов, десертных белых — 10 сортов, десертных красных и розовых — 11 сортов, ликерных — 3 сорта. Для получения красных сладких вин лучшие результаты дает непрерывное размешивание спиртованной мезги. Г. Новоселова

73181. **Типы высококачественных белых ароматных вин из Дрэгэшани. Басамак, Попа** (Tipul de vin superior alb aromat din podgoria Drăgăşani. Basamac Coman, Popa Ecat.), Gradina, via şi livada, 1956, **5**, № 12, 47—50 (рум.)

Исследованы сорта винограда дрэгэшанских виноградников: Румынский Тэмыйоасса (РТ) и Итальянский Рислинг (ИР) и вина из них. Купажные вина, полученные совместной винификацией обоих сортов винограда или соков или смешиванием готовых вин в соотношениях 1/4, имели хорошие физ.-хим. показатели и прекрасные органолептич. свойства с приятным ароматом сорта РТ. Виноград РТ содержит сахара 250—300 *г/л*, имеет среднюю урожайность 5514 *кг/га* и дает выход сока 60,8%, а виноград ИР соответственно 240—280, 7644 и 70,2. Вино из РТ содержало спирта 15,8 об.%, экстрактивных в-в 46,3%, глицерина 9,2 *г/л*, винной к-ты 1,25 *г/л* и имело кислотность 3,83% (в пересчете на H_2SO_4), тогда как вино из ИР — спирта 13,5 об.%, экстрактивных в-в 22,13, винной к-ты 2,1 и имело кислотность 13,5. А. Марин

73182. **Различные типы вин и спиртов Южной Африки. Хеннинг** (South African wines and spirits. A guide to the various types produced. Henning C. B.), Wine, Spirit and Malt, 1957, **26**, № 2, 21—26 (англ.)

Обзор технологии столовых, крепких, десертных и шипучих вин, вермутов, крепких спиртных напитков (ликеры, джин и бренди), производимых в Южной Африке на основе классификации, выдвинутой автором. Принятое там выражение крепости в градусах не соответствует объемным процентам (7° = 4 об.%). Максим. крепость вин не выше 20,0 об.%. Из производимых в стране вин 50% составляют сухие вина. Условия климата позволяют получать красные сухие вина более качеств., чем белые сухие, хотя первых производится сейчас больше. Вина, содержащие сахара > 2%, должны иметь крепость ≥16,6 об.%. поэтому многие полусладкие слабоградусные вина не производятся. И. Скурихин

73183. **Новая техника в винодельческой промышленности. Вечорек Е. Ю.,** Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 6, 44—46; Грэдинэритул, вперитул ши винэритул Молдовей, 1956, № 6, 45—47 (молд.)

Мероприятия по механизации и автоматизации

произ-ва и транспорта в винодельческой пром-сти в 1956—1960 гг.

73184. Извлечение виноградного сусла на центрифуге ТВ-400. Яковлев П. М., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 14, 129—136

Для ускорения извлечения сусла из мезги винограда применена 3-колонная фильтрующая центрифуга ТВ-400. При единовременной загрузке 50 *кг* мезги, производительность 400 *кг/час*. Длительность загрузки (на ходу) 1 мин., рабочий цикл 6 мин., разгрузка 2 мин. Выход сусла по 6 сортам в среднем составлял 65,2 *л* со 100 *кг* винограда, причем 65% сусла отделяются в 1-ую мин. Оптимальное число оборотов барабана для мезги 1000 об/мин, для сбродившей красной мезги 1200 об/мин. Увеличение числа оборотов приводит к «запрессованию» осадка, когда прекращается выход из него сусла. Процесс можно вести в атмосфере CO_2 во избежание окисления. И. Скурихин

73185. Вторичные брожения вин. Симон (Les fermentations secondaires des vins. Simon L.), Vignes et vins, 1956, № 46, pratique, 7—8 (франц.)

См. также РЖХим, 1957, 21357.

73186. Обработка холодом сусел и вин. Ренчлер (Die Beeinflussung von Traubenmosten und Weinen durch Kälte. Rentschler H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, 65, № 13, 281—284 (нем.)

Обработка холодом рекомендуется для концентрирования сусел и вин, предупреждения выпадения винного камня в бутылочных винах, прекращения брожения (для получения вин с остаточным сахаром), предупреждения ожирения, уксусного и молочнокислого скисания. О. С. Захарина

72187. Использование солей фитиновой кислоты для удаления из вина избытка железа. Кап (Emploi des sels de l'acide phytique pour éliminer les excès de fer des vins. Capt Emile), Repr.-Annuaire agric. Suisse, 1956, 57, 561—572; Publ. Stat. fédér. essais agric., Lausanne, 1956, 5, № 508—517, 561—572; Landwirtsch. Jahrb. Schweiz., 1956, 5, № 5, 561—572 (франц.; рез. нем., англ., итал.)

Изучена возможность применения фитата Ca и двойного фитата Ca и Mg для удаления из вина избытка Fe. При добавлении 20 *г/гл* фитата Ca в вино, содержащее Fe от 3,6 до 15,1 *мл/л*, оставалось после обработки от 1,5 до 6,8 *мг/л* Fe. При внесении 20 *г/гл* фитата Ca и Mg в вино, содержащее 10,6—32,8 *мг* Fe в 1 *л*, содержание Fe снижалось до 9,4—18,8 *мг/л*. Аэрация вина способствует несколько более полному удалению Fe. Если до аэрации Fe содержалось 9,4—18,8 *мг/л*, то после нее 8,2—15,2 *мг/л*. Испытаны различные отношения кол-в фитата и железа 4,2, 5, 15 при содержании железа в вине от 2,7 до 37,7 *мг/л*. При этом кол-во удаленного фитатом Fe колебалось от 0 до 87%, в среднем 40—50%. Не установлено зависимости между кол-вом фитата и кол-вом Fe, извлеченного из вина. При больших избытках фитатов после проведения технологич. операций может возникнуть специфич. «фитатно-железный касс». Если же фитат добавлен в меньших кол-вах, то возможно появление «фосфорно-железного (белого) касса». Автор считает, что нет достаточных оснований для включения фитатов в список в-в, разрешенных для технологич. обработки сусла и вин. И. Скурихин

73188. Ферроцианид железа как ионит для удаления тяжелых катионов из вина. Бонастр (Le ferrocyanure ferrique échangeur de cations lourds. Bonastre Jean), Inds aliment. et agric., 1956, 73, № 1, 21—23 (франц.)

Описан способ удаления меди из вина, основанный на пропускании вина через слой железосинеродистого железа, осаждаемого на субстрате (стеклянная или хлопчатобумажная вата, инфузорная земля) при р-ции железосинеродистого калия с хлорным железом. Медь удаляется полностью. Содержание марганца не изменяется. Содержание железа несколько повышается, но избыток его легко может быть удален фитатом кальция или обезжелезивающим углем. Способ эффективнее применения катионной смолы. Требуется некоторое уточнение и установление оптимальных условий определения. Н. Простосердова

73189. Применение метавинной кислоты в виноделии. Рок (L'emploi de l'acide métatartique dans les vins. Rocques Jean), Rev. vinicole, 1956, 7, № 64, 16—18 (франц.)

При нагревании винной к-ты до 170—180° за счет выделения молекулы воды и внутренней конденсации образуется метавинная к-та (I), очень непрочная во влажных условиях. I препятствует образованию кристаллов винного камня (даже при замораживании вина) в течение $\geqslant$4 месяцев. Применение I во Франции ограничивается дозой 0,1 *г/л*. Изменения хим. состава и вкуса обработанных вин не наблюдалось, за исключением повышения кислотности до 0,4. I можно применять до и после оклейки, лучше перед охлаждением и перед последней фильтрацией. Г. Валуйко

73190. Активность ферментов винных дрожжей в связи с применением автолизатов при производстве шампанского. Смирнова А. П., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 1, 7—12

Изучена активность ферментов дрожжевой клетки в разные периоды ее жизни и зависимость ее от разных факторов, а также возможность применения дрожжевых автолизатов для улучшения качества шампанского. Установлено, что активность ферментов, выделяемых дрожжевой клеткой, изменяется в зависимости от стадии развития дрожжей. Основные ферментативные процессы в клетках дрожжей происходят в стадии размножения и брожения. Качество шампанского повышалось при добавлении в тиражную смесь перед брожением 1 *г/л* дрожжей, выдержанных в стадии голодания при —10° в течение 15 час. или при 70—90° в течение 3 час. Г. Новоселова

73191. Испытание металлоорганических катализаторов в шампанском производстве. Гвелесиани В. П., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 2, 13—16

Экспериментально подтверждены теоретич. положения Родопуло (Изв. АН СССР, Сер. биол., 1951, № 3) о роли металлоорганич. катализаторов, принимающих участие в окислении винной к-ты в диоксималеиновую, при созревании вина. В производственных условиях было отмечено повышение балльной оценки шампанского под воздействием катализаторов щавелевокислого Fe на 0,4 и виннокислого Fe на 0,5 и в присутствии диоксималеиновой к-ты на 0,6. Оптимальная доза катализаторов при внесении их в винноматериалы в ходе выдержки последних в цистернах 3 *мг/л*, увеличение их кол-ва до 10 *мг/л* ухудшает вкусовые качества продукта. Противопоказано внесение катализаторов в резервуар непосредственно перед шампанизацией вина. Наоборот, диоксималеиновая к-та в кол-ве 5 *мг/л* дает лучшие результаты при внесении ее непосредственно перед шампанизацией вина, причем наблюдается резкое снижение окислительно-восстановительного потенциала до 150—200 *мв*. При внесении катализаторов в вино, кол-во растворенного в нем O_2 не должно превышать 1—2 *мг/л*. Воздействием металлоорганич. катализаторов можно ускорить созревание вина в цистернах. Г. Ошмян

73192. Возможности увеличения букетообразующих веществ в натуральном коньяке. Деков, Бенчев, Димов (Възможности за увеличение на букетообразуващите вещества в естествения коняк. Деков

Людмил, Бенчев Иван, Димов Г.), Лозарство и винарство, 1956, 5, № 5, 287—293 (болг.)

Изучалось влияние продуктов р-ции аминокислот с сахарами на букет коньяка. С этой целью в коньяк добавляли конц. (до 51,3—69,5%) виноградный сок. В соке хроматографией на бумаге установлено наличие сахаров: глюкозы, фруктозы, ксилозы и рамнозы, а также аминокислот: аспаргиновой к-ты, серина, гистидина, пролина, норлейцина, лейцина, гликокола и аланина. Последние две к-ты преобладали. Коньяк, разбавленный до 42°, нагревали 36—89 ч. при 75—25°. В других вариантах добавляли для ускорения букетообразования 7 *мл* 30% H_2O_2 на 300 *л* коньяка или дополнительно к указанному к-ву H_2O_2 приливали 7 *мл* 14% р-ра NH_3. В результате увеличилось содержание фурфурола, оксиметилфурфурола и альдегидов. Содержание летучих кислот и спирта несколько уменьшилось. Органолептич. оценка значительно улучшилась. Опытный коньяк получил 7,88 (по десятибалльной шкале оценки) по сравнению с 6,90 для трехгодичного бочечного коньяка. С. Скурихин

73193. Влияние системы аппарата и режима его работы на состав и качество коньячного спирта. Маслов В. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 32—43

Установлено, что хим. состав коньячных спиртов (КС), полученных на аппарате двойной сгонки, близок к составу КС, полученных на аппарате прямой сгонки с двумя дефлегмационными тарелками (за исключением содержания фурфурола и альдегидов). Ускорение сгонки на аппарате двойной сгонки на 20—25% улучшает качество КС. Рекомендуется увеличение скорости сгонки при перегонке сырых спиртов из виноматериалов крепостью 10—11° и кислотностью 5—6%. Динамика перегонки летучих в-в на аппаратах обеих систем почти одинакова, несколько различаясь для летучих к-т и высших спиртов. Новообразование альдегидов и средних эфиров при фракционированной перегонке на аппарате прямой сгонки идет более интенсивно. Новообразования летучих к-т не происходит в процессе перегонки на аппаратах обеих систем. При меньшей степени сгонки погона возрастает новообразование альдегидов и средних эфиров. Г. Новоселова

73194. Опыты по перегонке вина на коньячный спирт в коньячном (односгонном) аппарате. Нушев (Опити върху изваряване на вино в конячен дестилат с конячни казани. Нушев Илия Хр.), Лозарство и винарство, 1956, 5, № 6, 374—379 (болг.)

Исследовано изменение хим. состава при перегонке вина на коньячный спирт в односгонном аппарате емк. 150 *дкл*. Головные погоны содержали эфиры, альдегиды и высшие спирты. Содержание к-т и фурфурола увеличивается по мере перегонки. Первые 2 *л* имели неприятный букет и вкус, которые затем исчезали, но при 45—40° в дистиллате снова появляются неприятные тона, исчезающие при 20°. Опытами по исследованию влияния хвостовой фракции установлено, что добавление хвостовой фракции (45—0°) ухудшает качество спирта, однако хвостовая фракция 20—0° может быть использована для улучшения качества виноградной водки и ординарного коньяка. И. Скурихин

73195. О режиме перегонки при получении коньячного спирта. Фалькович Ю. Е., Тр. Всес. н.-и. ин-та виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 58—69

Установлено, что с аппаратов прямой сгонки можно получить коньячный спирт (КС), близкий к КС из аппаратов двойной сгонки, при работе обычным методом, но с таким тепловым режимом, чтобы коэф. укрепления паров, характеризующий режим работы аппарата, на всем протяжении перегонки был равен 0,025. На аппаратах прямой сгонки при постоянной заданной крепости погона на фонаре можно получить КС, близкий по составу к КС из аппаратов двойной сгонки. Г. Новоселова

73196. Содержание метилового спирта в коньячных спиртах и виноградной водке. Майоров В. С., Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 7, 22—26

Рассмотрены пути образования метанола I в коньячных спиртах (путем гидролиза пектиновых в-в и лигнина). Необходимо установить норму содержания I в коньячных спиртах $<0{,}15$ об.% и в коньяках $<0{,}1$ об.%. Для лучшей очистки сырца от I необходимо перед ректификацией подвергать его хим. очистке щелочью и $KMnO_4$. Это увеличивает выход спирта ректификата 1-го сорта и уменьшает содержание эфиров и альдегидов, которые снижают коэфф. ректификации. Г. Новоселова

73197. Углекислота как продукт окисления при выдержке коньячных спиртов. Джанполадян Л. М., Миджоян Е. Л., Тр. Всес. н.-и. ин-та виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 90—95

Исследовано выделение CO_2 в зависимости от условий выдержки спирта. Установлено, что в присутствии кислорода воздуха древесина дуба и спирт окисляются с выделением CO_2 (спирт и древесина в отдельности выделяют CO_2 в незначительном кол-ве). Окисление ускоряется в присутствии воды. Во всех бочках с коньячным спиртом происходит выделение CO_2; кол-во CO_2 зависит от экстрактивности спирта. Основной источник CO_2 — древесина, главным образом углеводы и дубильные в-ва. Выделение CO_2 интенсивнее у более старой или подвергнутой термич. обработке древесины. Г. Новоселова

73198. Пероксидазно-активные вещества коньячной бочки. Джанполадян Л. М., Тр. Всес. н.-и. ин-та виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 96—101

Изучены свойства в-в, содержащихся в стружках с внутренней поверхности коньячной и мадерной бочек. Установлено, что эти в-ва обладают признаками пероксидазы. Г. Н.

73199. Химические изменения коньячной дубовой клепки при нагревании. Джанполадян Л. М., Миджоян Е. Л., Тр. Всес. н.-и. ин-та виноделия и виноградарства, 1957, вып. 5, 90—95

При нагревании древесины (145°) уменьшается содержание в ней дубильных в-в, гемицеллюлоз, целлюлозы и пентозанов и повышается содержание полиуроновых к-т, фурфурола и полифенолов. Нагревание древесины в присутствии воздуха или обработка SO_2 усиливают образование перекисей, которые, растворяясь в коньячном спирте, окисляют экстракт, перешедший из дуба. Термически обработанная древесина придает коньячному спирту вкус и букет выдержанного коньяка. Г. Новоселова

73200. Роль и значение лаборатории в современном виноделии. Пупинель (Sur l'oenologie moderne, rôle et portée d'un laboratoire. Poupinel J. C.), Rev. vinicole, 1956, 7, № 64, 11—15 (франц.)

На примере лаборатории S. A. F. в Париже показаны задачи, структура, оборудование и деятельность современной винодельческой лаборатории. Г. Валуйко

73201. Экспериментальное определение тепловых свойств вин. Чернеева Л., Холодильная техника, 1957, № 1, 50—52

Определены значения уд. веса, вязкости, теплоемкости и теплопроводности вин: сухого, крепленого, фруктового и белого Муската, для т-р от —10 до +60°. Теплоемкость определяли методом непосредственного нагрева калориметра с максим. погрешностью 3,5%; теплопроводность — методом регулярного режима с помощью бикалориметра с максим. погрешностью 3%; уд. вес — с помощью пикнометра с максим. погрешно-

стью 0,3%; вязкость — с помощью вискозиметра Гипплера с максим. погрешностью 2%. Выявлены т-ры замерзания: сухого вина —4,6°; крепленого —10,4°; белого Муската —12,7°; фруктового —9,4°. Г. Ошмян

73202. Определение мышьяка в виноградных винах. **Малышева Р. И.**, Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 5, 17—19

Разработана модификация метода, описанного в ГОСТ. Если нет уверенности в герметичности прибора, целесообразнее поглотительную трубку присоединить к колбе прибора при помощи резиновой пробки, изготовляя верхнюю и нижнюю части поглотительной трубки из капилляра (внутренний $d = 2$ *мм*), спаянного с более широкой трубкой ($d = 5—6$ *мм*). Бромортутную бумажку помещают так, чтобы она заняла $> {}^2/_3$ длины капилляра. В припаянную к нему трубку помещают марлю, смоченную ацетатом свинца, для поглощения H_2S, образующегося при р-ции. Гранулированный цинк следует заменить спиралью из металлич. алюминия. Для ускорения р-ции колбу с реакционной смесью погружают в нагретую водяную баню. NaOH предварительно испытывают на присутствие мышьяка (I). Вместо NaOH можно применять Na_2CO_3, которая не содержит I. Измененным методом определяли содержание I в винах из винограда с кустов, не опыленных и опыленных мышьяковистыми препаратами. Содержание I в вине$\leqslant$0,16 *мг/л*, в дрожжевом осадке 4,4 *мг/кг*. Следовательно, почти весь I, переходящий из винограда в сусло, удаляется вместе с дрожжами. Г. Новоселова

73203. Улучшенный метод предварительной обработки пробы для определения свинца в винах и аналогичных продуктах. **Гринбло, Вестхёйзен** (An improved preliminary treatment for the routine estimation of lead in wines and related products. Greenblau N,. Westhuyzen J. P. van der), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 3, 186—189 (англ.)

Описан быстрый метод разрушения органич. в-в вина, винограда, виноградного сока, консервов, минер. вод, а также мочи, и его преимущества перед другими методами определения свинца. Пробу продукта кипятят с пятиокисью йода и конц. HNO_3, упаривают досуха и озоляют при 480°. В золе определяют свинец колориметрич. методом, после экстрагирования р-ром дитизона в хлороформе. Приводятся результаты определения свинца в различных продуктах. Н. Простосердова

73204. Упрощенный способ определения глицерина и бутиленгликоля в вине. **Ребелейн** (Vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Glycerins und Butylenglykols in Wein. Rebelein H.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1957, **105**, № 4, 296-311 (нем.)

Разработан новый быстрый метод определения глицерина (I) и бутиленгликоля (II) в сухих и сладких винах. В цилиндр на 100 *мл* вносят 5 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и 2 чайные ложки кварцевого песка, затем 10 *мл* вина, сильно встряхивают 30 сек., выдерживают 5 мин. при частом встряхивании, добавляют 50 *мл* ацетона, встряхивают 30 сек., выдерживают 5 мин. в водяной бане при 45° и встряхивании в течение 5 сек., фильтруют через тигель в колбу, куда предварительно вводят 40 *мл* воды и 5 *мл* 1н. щелочи, промывают 3-кратно цилиндр и осадок 10 *мл* ацетона, присоединяют колбу к перегонному прибору с насадкой, отгоняют весь ацетон и $\sim$20 *мл* воды (всего $\sim$ 100 *мл* жидкости). К горячему остатку от перегонки добавляют 5 *мл* 1н. H_2SO_4, охлаждают, доводят водой до 50 *мл* и фильтруют. Отбирают из фильтрата (р-р 1) 5 *мл* и доводят водой до 100 *мл* (р-р 2). Для определения I к 20 *мл* р-ра 2, добавляют 10 *мл* 0,05 *Мл* HJO_4 (10,696 *г* $NaJO_4$ и 50 *мл* н. H_2SO_4 в *л*), смешивают, немедленно прибавляют 10 *мл* 1н. щелочи и 10 *мл* 0,2%-ного водн. р-ра флороглюцина, смешивают и возможно быстрее определяют экстинкцию р-ра. Для определения II к 5 *мл* р-ра 1 прибавляют 5 *мл* 27%-ного р-ра уксуснокислого Na, смешивают, добавляют 10 *мл* 0,05 *Мл* HJO_4, смешивают, выдерживают точно 2 мин., добавляют 5 *мл* 2%-ного р-ра нитропруссида Na, смешивают, добавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра пиперидина, смешивают и возможно быстрее определяют экстинкцию р-ра. При анализе сладких вин и сусел нельзя допускать в анализируемой пробе содержание сахара >140 *г/л*, что обеспечивается разбавлением образца. Общая продолжительность определения I и II 50 мин. Г. Ошмян

73205. Мойка бутылок для различных напитков. **Локуратоло** (La détersion dans l'embouteillage des boissons diverses. Locuratolo P.), Baiss. douces-boiss. légères, 1956, № 30, 32—33 (франц.)

Применяемая для мытья бутылок каустич. сода часто оставляет на их стенках жирные плохо отмывающиеся пятна. Тринатрийфосфат эффективнее, но при малых конц-иях он не препятствует осаждению на моечной аппаратуре виннокислых солей. Метасиликат натрия (1—5 *г/м³* воды) обеспечивает высокую степень очистки стекла. Триполифосфат натрия препятствует осаждению на моечной аппаратуре винного камня, а также $CaCO_3$ при употреблении жесткой воды. Н. Простосердова

73206. О проекте ГОСТ на виннокислый кальций (В порядке обсуждения). **Бондарев М. В., Левертова Н. Л.** (Деспре проектул стандартулуй де стат пентру тартратул де калчиу (Ын рындуяла де дискутаре). Бондарев М. В., Левертова Н. Л.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 1, 34—35 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 1, 34—35

73207. Местные хладостойкие расы дрожжей для плодовоягодного виноделия Белоруссии. **Сосина С. М., Чаленка Д. К., Лысуха Л. Н., Красоуская А. А.** (Мясцовыя холадастойкія расы дражджэй для пладова-ягаднага вінаробства Беларусі. Сосіна С. М., Чаленка Д. К., Лысуха Л. Н., Красоуская А. А.). Весці АН БССР. Сер. біял. н. Изв. АН БССР. Сер. биол. н., 1956, № 2, 101—113 (белорусс., рез. русск.)

Изучены 142 расы дрожжей, выделенные из местных яблочных соков, и отобраны 2 холодостойкие расы Слуцкая-2 и Минская-120, отнесенные по морфологич. и биохимич. признакам к *Saccharomyces ellypsoideus.* Эти расы сбраживают сусло при 12—14° (с той же, скоростью, с какой другие расы при 20—27°) и дают вина хорошего качества. Низкая т-ра препятствует развитию посторонних микроорганизмов, что подтверждено производственными испытаниями. М. Плевако

73208 П. Способ непрерывного дрожжевого или ему подобного брожения и установка для осуществления этого способа. **Куд, Лихопол, Предитс** (Sposób ciągłej fermentacji drożdżowej lub podobnej i urządzenie do stosowania tego sposobu. Kud Edward, Lichopoł Stanisław, Prieditis Wiswaldis) [Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Drożdżowego] Польск. пат. 37285, 25.05.55

Непрерывное произ-во дрожжей осуществляется в бродильной установке, состоящей из $\geqslant$2 чанов, соединенных между собою трубопроводом с вентилем на уровне несколько выше днищ и снабженных трубопроводами для раздельного отвода дрожжевой массы (ДМ) или промывных вод из каждого чана. В начале произ-ва вводят в 1-й чан засевные дрожжи, полностью доливают чан суслом со скоростью, необходимой для обеспечения максим. накопления дрожжевых клеток, переливают через соединительный трубопровод 0,5 объема ДМ из 1-го чана во 2-й, разъединяют чаны, начинают долив сусла во 2-й чан, содержимое 1-го

чана дображивают и направляют в сепаратор для выделения дрожжей, очищают и дезинфицируют 1-ый чан и по заполнении 2-го чана и максим. накоплении в нем дрожжевых клеток (обычно через 3 часа) переливают 0,5 объема ДМ из 2-го чана в 1-й чан, разъединяют чаны, начинают долив 1-го чана и опоражнивание и чистку 2-го чана и по этому принципу продолжают произ-во, не прибегая к свежим засевным дрожжам. Посторонняя микрофлора сосредоточивается в основном в верхней части ДМ, не попадает при переливе в свежевымытый чан и не может служить причиной дальнейшего распространения инфекции, так как верхняя часть ДМ остается в том же чане и после ее удаления чан очищается и дезинфицируется. Преимущества способа: отсутствие необходимости в засевных дрожжах, сокращение продолжительности брожения, обеспечение благоприятных и стабильных условий для размножения дрожжей. Г. Ошмян

См. также: Гнилостные бактерии в японском сакэ 24406Бх. С. В. бродильной пром-сти 72415, 72416. Коррозия капсюлей винных бутылок 73392

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

73209. Холодная стерилизация пищевых продуктов. Рид, Крейбилл (Cold sterilization of foods. Read Merrill S., Kraybill H. F.), Army Inform. Digest, 1956, **11**, № 10, 40—43 (англ.)

Кратко изложены технич. проблемы и последние достижения в области стерилизации пищевых продуктов методом радиоактивного облучения. При холодной стерилизации продуктов их т-ра поднимается не более чем на 10°. Консервы практически сохраняют вкус свежего, невареного продукта, возможно пользоваться легкой пластмассовой герметически укупоренной тарой, исключается необходимость холодильного хранения. Рассмотрены преимущества и недостатки стерилизации γ- и β-лучами, указывается, что работа с γ-лучами требует более сложных мероприятий по технике безопасности. Упоминается о работах в области уменьшения и уничтожения неприятного привкуса, приобретаемого некоторыми продуктами при стерилизации облучением. Установлено, что доза необходимого облучения зависит от первоначальной бактериальной обсемененности исходного продукта. При холодной стерилизации продуктов витамины сохраняются несколько лучше, чем при термич. стерилизации. Т. Сабурова

73210. О развитии методов хранения пищевых продуктов в оболочках на холодильниках. Эдди (A review of the development oi jacketed cold stores for frozen foods. Eddie G. C.), Mod. Refrig., 1957, **60**, № 711, 225—227 (англ.)

Обзор. Библ. 8 назв. А. Е.

73211. О сроках хранения замороженных пищевых продуктов. Швейсхеймер (Wie lange lassen sich gefrorene Lebensmittel aufbewahren? Schweisheimer W.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1957, **42**, № 11, 231 (нем.)

Приводится таблица допустимых сроков хранения (при —12, —18 и —23°) замороженных пищевых продуктов животного и растительного происхождения, составленная по данным Министерства земледелия США. А. Емельянов

73212. Кристаллы льда в замороженных пищевых продуктах и их значение в процессах замораживания и дефростации. Берг (Iskrystaller i frosne levnedsmidler og deres betydning ved frysning og optøning. Ved et 50-års jubilaeum. Bergh Frants), Norsk fryserinaer., 1957, **9**, № 4, 1—2, 5, 7, 9—10 (датск.; рез. англ.)

Краткий обзор научных исследований за 50 лет по вопросу образования кристаллов льда в тканях и клетках пищевых продуктов. Опровергается широко распространенное мнение о механич. разрыве стенок клеток при образовании кристаллов. А. Прогорович

73213. Сушка пищевых продуктов методом сублимации. Поповский В. Г., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 4, 5—10

Рассмотрены преимущества сушки пищевых продуктов методом сублимации. Описаны установка для сушки этим методом, действующая на Ростовском консервном з-де «Смычка», и режим ее работы. Исследовано влияние различных факторов на качество продукции. Г. Новоселова

73214. Новые способы консервирования сельскохозяйственных продуктов и рыбы. Тьёлен (Procédés nouveaux susceptibles de permettre une meilleure conservasion des produits agricoles et de la pêche. Thieulin Gustave), Compt. rend. Acad. agric. France, 1957, **43**, № 6, 336—341. Discuss., 341—343 (франц.)

Сообщение о результатах применения в США антибиотиков (в частности, ауреомицина) для консервирования рыбы, мяса и битой птицы и ионизирующего облучения для консервирования плодов, овощей и муки. Приведена дискуссия. В. Гурни

73215. Консервы, обеспечивающие полноценное суточное питание человека. Черноморский Г. А., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 4, 13—17

Разработаны ассортимент и технология произ-ва консервов для завтрака, обеда и ужина, обеспечивающих полноценное суточное питание человека. Установлено, что мясо (кусками по 100—200 *г*) следует бланшировать в воде при 100° в течение 10—15 мин., а обжаривать при 140—160° в течение 10—20 мин. При обработке рыбы воздухом при 115° происходит интенсивное обезвоживание без потерь азотистых в-в. Наименьшие потери дает бланширование картофеля паром. Для получения рассыпчатой каши необходимо соотношение веса крупы и жидкости: для пшена и гречневой крупы 1 : 1,5, для риса и перловой крупы 1 : 2. Консервы суточного рациона усваиваются на 90,2—93,2%. Двухгодичное хранение при 18—20° не влияет на их органолептич. качества. Хранение при —12 и 0° почти не снижает содержания аскорбиновой к-ты и тиамина. Т-ра 35—37°, чередующиеся замораживание и оттаивание снижают содержание витаминов и вкусовые качества консервов. При всех условиях хранения содержание олова в продукте ниже допускаемого стандартом. Г. Новоселова

73216. Обращение с замороженными готовыми кулинарными изделиями. Фишер (How to handle precooked frozen foods. Fischer Jacob), Refrig. Engng, 1956, **64**, № 10, 58—59, 92, 94, 96 (англ.)

Изложены основные правила упаковки, хранения на складах, транспортирования, хранения в розничной торговой сети и разогревания перед употреблением готовых замороженных кулинарных изделий. Т. Сабурова

73217. Эффективность деаэрации пюре при производстве детских консервов. Кочетова Л. Г., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 4, 21—23

Установлено, что сырье для произ-ва детских консервов содержит 3,5—13,5% воздуха, 50—77% которого удаляется при разваривании сырья. После деаэрации в течение 10 мин. в пюре остается 8—30% первоначального содержания воздуха в сырье. При более длительной деаэрации не происходит заметного снижения содержания воздуха. Деаэрация без подогрева не эф-

XUM

фективна. Производственные испытания подтвердили данные лабор. опытов. Г. Новоселова

73218. Некоторые технологические проблемы в производстве продуктов детского питания. Богданьский (Niektóre zagadnienia inżynierii przemyslu odżywek dla dzieci. Bogdański Kazimierz), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 10, 413—416 (польск.; рез. русск., англ.)

Обзор. Библ. 28 назв. А. П.

73219. К обоснованию технологии переработки пищевого сырья. (Потери пищевых компонентов при некоторых технологических процессах). Раннак Э. Д., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, **А**, № 88, 12 стр., илл. (рез. англ.)

Показано, что большие потери пищевых компонентов происходят не только при произ-ве сахара и белой муки, но и при произ-ве сливочного масла. Для профилактики трудноизлечимых болезней необходимо обеспечить возвращение в пищевые продукты компонентов, утраченных в процессе их произ-ва. Г. Новоселова

73220. Методы определения воды или сухого вещества в пищевых продуктах. Бирнё (Metoder til bestemmelse af vand eller tørstof i tødevarer. Birnøe K. E.), Konserves, 1956, **14**, № 4, 37—43 (датск.)

Обзор. Библ. 16 назв. Л. К.

73221. Определение содержания растворимых сухих веществ рефрактометром. Гулд (Refractometer is shortcut in density measurement. Gould Wilbur A.), Food Packer, 1957, **38**, № 3, 26, 49 (англ.)

Описание общеизвестного принципа определения сухих в-в в пищевых продуктах на основе измерения показателя преломления. Фотоснимки и описание двух новейших моделей рефрактометра: лабораторного и портативного. Последняя модель дает меньшую точность, но отличается дешевизной и удобством в обращении. Т. Сабурова

73222. Определение минеральных веществ в пищевых продуктах. I. Содержание меди. I. Судзуки, Хасэгава, Хаякава (食品中の無機質の定量. 1. 銅について. 1.鈴木一正,早川德子, 長谷川好亮), 榮養學雜誌, Эйёгаку дзасси, Japan. J. Nutrition, 1957, **14**, № 6, 191—193 (японск.; рез. англ.)

Проведено определение меди в свежих плодах, овощах, в мясе, рыбы и в устрицах. Пробы озоляли мокрым способом смесью H_2SO_4, HNO_3 и H_2O_2. Определение проводили в фотоэлектрич. колориметре с применением дифенилтиокарбазона. В. Гурни

73223. Американский метод «определения загрязнения» для исследования пищевых продуктов. Лангле (Le «filth test» américain pour la recherche de la qualité des produits alimentaires. Langlet J.-H.), Techn. lait, 1956, **12**, № 200, 29—31; № 202, 35, 37—38 (франц.)

Указывается на строгий контроль за качеством пищевых продуктов в США, в частности на определение загрязненности посторонними в-вами. Высокие требования предъявляются к поступающему на з-ды исходному сырью для произ-ва молочных продуктов. Отмечается, что контроль за сырьем во Франции недостаточен, главное внимание уделяется готовой продукции. Н. Брио

73224. Автоматизация в пищевом производстве. Мозли (A practical lock at automation for the food plant. Moseley Karl W.), Food Technol., 1957, **11**, № 2, 117—118 (англ.)

Автор указывает, что применение автоматизации выгодно только на крупных пищевых предприятиях, где целесообразно автоматизировать процессы транспортирования сырья, материалов и готовой продукции, технологич. процессы, учет продукции и ремонтные работы. Также целесообразно централизовать управление пусковыми станциями, что обеспечивает выпуск стандартной продукции. А. Цыбульский

73225. Роль воды в процессах хранения и порчи зерна и муки. Кюль (L'importanza dell'acqua nei cereali e nella farina. Kuehl Hugo), Tecn. molit., 1957, **8**, № 4, 67—69 (итал.)

73226. Вопросы химии муки. Итиба (製粉化學の諸問題市. 場彰芳), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, **31**, № 3, A35—A40 (японск.)

73227. Витамины в пшеничной муке. Фрагнер, Водова-Чапкова, Гоубова (Vitaminy v pšeničném zámelu. Fragner J., Vodová-Čapková M., Houbová V.), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 10, 459—463 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Изучены потери витамина в процессе помола пшеницы и питательная ценность пшеничной муки. Установлено, что в отрубях и распыле теряется в среднем ~67% витаминов, содержащихся в зерне пшеницы, в том числе 56% рибофлавина и 68% ниацина. Ставится вопрос о витаминизации пшеничного хлеба. А. Прогорович

73228. О стандарте на макаронные изделия. Райцын Э. А., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957 № 5, 15—16

73229. Тесто с добавлением яиц. Монтефредине (La pasta all'uovo. Montefredine Antonio), Italia e cereali, 1957, **12**, № 1, 31—37 (итал.)

В связи с подготовкой закона (Италия), регламентирующего контроль произ-ва мучных изделий с добавлением яиц, дается обзор литературы об определении последних по содержанию лецитина. Рассмотрены существующие противоречия в связи со снижением кол-ва лецитина при произ-ве и хранении изделий. Библ. 43 назв. А. Марин

73230. Анализ теста, приготовленного с добавлением яиц. Буого (L'analisi delle paste all'uovo. Buogo Giulio), Italia e cereali, 1957, **12**, № 1, 51—53 (итал.)

Для установления кол-ва яиц, добавленных к тесту, в изделиях определяли кол-во эфирного экстракта, общее кол-во H_3PO_4, H_3PO_4, входящую в состав лецитина, холестерин и яичный белок. Отмечается бо́льшая биологич. ценность (содержание бо́льших кол-в мальтозы и важнейших аминокислот) муки из твердой пшеницы по сравнению с мукой из мягкой пшеницы. Методы обработки теста в разреженном воздухе сохраняют каротины муки и делают излишним добавление в тесто искусств. красителей. А. Марин

73231. Кондиционирование воздуха в хлебопекарной промышленности. Фарранд (Air-conditioning in the baking industries. Farrand E. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 21, 640—644 (англ.)

Приводятся основные понятия процесса кондиционирования влажности и т-ры воздуха, применение его по стадиям хлебопекарного произ-ва (хранение муки, замес и брожение теста, расстойка, выпечка, охлаждение, распределение хлеба), описание и чертеж нового охладителя. А. Емельянов

73232. Производство бисквита на ротационной машине. Харкин (The production of rotary moulded biscuits. Harkin William T.), Biscuit and Cracker Baker, 1957, **46**, № 1, 31—33 (англ.)

Приведены рецептуры и условия приготовления бисквитного теста (типа сахарного), пригодного для формования на ротационном штампе. Рецептура для печенья с сыром: мягкой муки 127 *кг*, сыра 41 *кг*, масла 3,6 *кг*, гидрогенизированного кокосового масла 25,4 *кг*, соли 1,8 *кг*, $NaHCO_3$ 0,48 *кг*, $(NH_4)HCO_3$ 185 *г*, мальцэкстракта 2,7 *кг*, сахара 1,8 *кг*, сухого обезжиренного молока 4,5 *кг*, кайенского перца 120 *г* и яичной краски по желанию. Все сырье, кроме муки и соды, взбивают с водой, а затем добавляют муку в смеси с содой.

Полученное тесто должно быть пластичным и сухим с рН выше нейтрального. При этих условиях тесто хорошо формуется на ротационном штампе. Выпечка медленная, в не очень горячей печи с небольшим увлажнением пекарной камеры. В. Данилевская

73233. **Способы получения кондитерских изделий с прочной пенообразной структурой. Аликонис** (Adding hydrocolloids induces foam stability. Alikonis Justin J.), Candy Ind., 1957, **108**, № 3, 15, 31—32 (англ.)

Для получения кондитерских изделий, обладающих пенообразной структурой, необходимо введение растительных камедей или иных ингредиентов для укрепления пены. Приведены рецептуры нуги, маршмеллоу, глазури из массы маршмеллоу, в состав которых для улучшения структуры входят: патока, желатина, сорбит, эмульгаторы, яичный и соевый белок и др. Описан процесс приготовления этих изделий, в том числе маршмеллоу, горячим и холодным способом. Л. Сосновский

73234. **Получение гидрогенизированного жира для конфетно-шоколадного производства. Венгерова Н. В., Аскинази З. М.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 8, 19—21

Арахисовое масло в лабор. условиях нагревали до 240—245°, вводили катализатор (невосстановленный углекислый никель в смеси с углекислой медью в кол-ве 0,2—0,3 *кг* на 1 *т* жира, в пересчете на металлич. никель, с добавлением 4—8 *кг/т* малоактивного отработанного катализатора) и выдерживали при 240—245°. Полученный жир по своим показателям близок к маслу-какао. При т. пл. 35—36° он имеет т. заст. 28° и твердость 550—600 *г/см*. А при т. пл. 36,5—37° имел т. заст. 29° и твердость 750—800 *г/см*. Содержание твердых глицеридов 60—70% соответственно. Производственная проверка дала аналогичные результаты. Установлена возможность замены гидрированным арахисовым маслом, имеющим твердость 780 *г/см* и т. пл. 36,8°, до 35% масла-какао в шоколаде и до 25% в глазури. Гидрогенизацией других растительных масел и китового жира получены жиры с т. пл. 37° и твердостью 550—630 *г/см*, содержащие 54—55% твердых глицеридов. Н. Кологривова

73235. **Шоколадная глазурь. Мицкевич, Аликонис** (Chocolate icing bases. Mickevic Melvin, Alikonis Justin), Baker's Digest, 1956, **30**, № 5, 60—61 (англ.)

Рассмотрены способы получения глазури различного состава. В качестве компонента глазури какао тертое обладает лучшими вкусовыми качествами, чем какао-порошок. При составлении глазурей 1 *кг* какао-порошка, содержащего 9—12% жира, считают эквивалентным 2 *кг* какао тертого, тогда как при содержании в какао-порошке 22—24% жира вместо 1 *кг* порошка берут 1—1,5 *кг* какао тертого. Введение 30% какао-порошка, обработанного щелочью, может придать глазури мыльный привкус. Добавление шортенингов придает глазури пластичность и задерживает кристаллизацию какао-масла. Кукурузная патока придает блеск и улучшает структуру глазури. Вместо патоки можно применять сорбит. Приведены рецептуры глазури, способы введения в глазурь добавок и свойства глазури при введении этих добавок. В. Никифорова

73236. **Темперирование шоколадной глазури для ручной глазировки. Ньют** (When chocolate is in temper use coating fast to beat overcrystallization. Newth A. T.), Candy Ind., 1957, **108**, № 4, 47, 49 (англ.)

Указывается, что шоколадную (Ш) глазурь (Г) следует хранить в хорошо проветриваемом помещении с т-рой 18—20° и относительной влажностью ⩽55%. Г, получаемую в блоках, плавят и прогревают по всей массе до т-ры 48°, после чего приступают к ее темперированию (Т). Т-ра воды, применяемой для охлаждения, не должна быть < 18° и скорость мешалки ⩽14 об/мин.; т. е. медленное перемешивание и медленное охлаждение. Для ручной глазировки (РГ) производят Т на столе небольшими порциями. Оптимальная т-ра Г 31—33°. Оттемперированная Г должна быстро использоваться. При РГ т-ра помещения 18°. Дано описание процесса РГ и кристаллизации масла какао. Правильное соблюдение условий процесса Т обеспечивает стабильность кристаллов масла-какао, вследствие чего не происходит жирового седения ШГ в процессе хранения. Т. Ермакова

73237. **Рецептура взбивных корпусов. Лион** (Each formula demands appropriate coating type. Leon Simon I.), Candy Ind., 1957, **108**, № 5, 43 (англ.)

Предлагается новая рецептура взбивных корпусов ручной прокатки с применением пектина из цитрусовых. Гомогенизированные староголландские шоколадносливочные корпуса: сахара 18 *кг*, сливок (18%) 6,4 *л*, кукурузной патоки 0,9 *кг*, винного камня 4 чайные ложки, пектина в порошке (медленной садки) 93 *г*, горького шоколада (расплавленного) 1,8 *кг*, соли 2 столовые ложки, ванили 30 *г*, взбитого маршмеллоу 0,9 *кг*. Гомогенизированные медово-ореховые корпуса: сахара 18 *кг*, меда (чистого клеверного) 2,7 *кг*, кукурузной патоки 0,9 *кг*, пектина в порошке (медленной садки) 93 *г*, винного камня 2 чайные ложки, соли 1 столовую ложку, ванили 15 *г*, инвертазы 15 *г*, очищенных обжаренных орехов 1,36 *кг*, сливок (18%) 6,4 *л*, взбитого маршмеллоу 0,9 *кг*. Сухой пектин смешивают с 2,3 *кг* сахара, добавляют половину сливок и, перемешивая, подогревают смесь до растворения, добавляют винный камень, остаток сахара и сливок и при непрерывном помешивании уваривают массу до 118°. Быстро добавляют разогретую патоку и выливают массу в холодную увлажненную сбивалку, где охлаждают до 32°, добавляют шоколад, соль, вкусовые в-ва, маршмеллоу и инвертазу и включают сбивалку. Взбитая масса выстаивается 15 мин., прокатывается, формуется и глазируется помадно-шоколадной глазурью. В. Никифорова

73238. **Потери при хранении и условия хранения картофеля. Герман, Донат** (Lagerverluste und Lagerungsbedingungen bei Kartoffeln. Herrmann J., Donath H.), Dtsch. Landwirtsch., 1957, **8**, № 2, 67—70 (нем.)

Обзор. Библ. 21 назв. Н. Т.

73239. **Влияние различных условий на хранение моркови. Сабуров Н. В., Курдина В. Н.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 4, 37—39

Установлено, что морковь сорта Нантская сохраняется в течение 200 дней на 95—100% при соблюдении следующих условий: посев в условиях Московской области в 1-й или 2-й декадах мая, уборка в конце сентября — начале октября, в фазе пучковой спелости, при выращивании на дерново-подзолистой почве, опрыскивание р-рами солей B и Cu, хранение с пересыпкой песком при 0°—3° и относительной влажности воздуха 90—95%. Г. Новоселова

73240. **Изучение методов хранения апельсинов сорта Валенсия. Ильдис, Д'Эрсю** (Étude des conditions de conservation de l'orange Valencia (Expériences de 1952 et 1954). Ildis P., D'Ersu A. P.), Rev. gén. froid, 1956, **33**, № 10, 1059—1063 (франц.)

Изучены оптимальные условия хранения апельсинов после сбора. Опыты проводили во Французском Марокко в течение 10 недель в сезоны 1952 и 1954 гг. Плоды хранили в холодильных камерах при 0—11°. Цвет плодов лучше всего сохраняется при 11°. Потери в весе плодов наиболее значительны в первые 7 недель хранения, затем уменьшаются. Потери в весе возрастают

XUM

с повышением т-ры хранения. С учетом всех показателей, включая органолептич. оценку, установлена оптимальная т-ра хранения апельсинов +4°. Т. Сабурова

73241. Стол с вентиляционной установкой для обработки сульфитированных фруктов. Олейников Ф. Г., Китаев И. П., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 4, 23—24

Описана конструкция разделочного стола (С), разработанная на з-де «Смычка». С рассчитан на 12 рабочих мест. Над С установлен кожух из нержавеющей стали или оцинкованного железа с окнами у рабочих мест. Под сводом кожуха расположены электролампы в герметичной арматуре. Под С по продольной оси проходит воздуховод, соединенный с вентилятором, отводы присоединены к нижней поверхности С в местах отверстий в нем (защищенных сеткой), на отводах установлены задвижки для регулирований отсоса воздуха в зависимости от конц-ии в нем SO_2.
Г. Новоселова

73242. Практический опыт полного использования апельсинов. Патрон, Мишель (Essai pratique d'utilisation totale des oranges. Patron A., Michel F.), Fruits, 1957, **12**, № 2, 57—58 (франц.)

Из 100 *кг* плодов получено: 0,14 *кг* эфирных масел, 45,9 *кг* пастеризованного сока, 8,8 *кг* варенья (из отходов при процеживании сока через сито), 3,34 *кг* мелассы (полученной увариванием жидкой фазы, отпрессованной из измельченных выжимок, оставшихся после отжатия сока), 5,6 *кг* сухого корма для скота (полученного высушиванием отпрессованных выжимок). Неиспользованные отходы, включая семена, составляют 4% от веса плодов. Приведены диаграмма хим. состава апельсинов и таблица хим. состава полученных кормов. Т. Сабурова

73243. Новые достижения в технологии консервирования плодов и овощей. Горалек (Nové technologické směry v konservaci ovoce a zeleniny. Horálek Karel), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 5, 245—251 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Обзор. Библ. 14 назв. А. П.

73244. Состав плодов манго южноиндийских сортов *Kalapad* и *Rumani* и сохранение аскорбиновой кислоты в консервах из них. Сиддаппа, Бхатия (Composition of *Kalapad* and *Rumani* mangoes and retention of ascorbic acid in the canned products. Siddappa G. S., Bhatia B. S.), Bull. Centr. Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1956, **5**, № 10, 236—238 (англ.)

Плоды *Kalapad* содержали больше общего сахара, значительно меньше к-т, больше Ca и Fe в золе, значительно меньше P и в 3—4 раза больше β-каротина (3300 *μг* на 100 *г*) и аскорбиновой к-ты (63 *μг* на 100 *г*), чем плоды *Rumani*. Ломти мякоти укладывали в жестяные банки, заливали сахарным сиропом плотностью 21,9° Be и помещали закатанные банки на 20 мин. в кипящую воду. Протертую мякоть (к мякоти плодов *Kalapad* добавляли 0,25% лимонной к-ты) упаковывали в жестяные банки и выдерживали закатанные банки 40 мин. в кипящей воде. Консервы хранили при 24—30° и 37°. Ломтики *Kalapad* после 31 недели хранения при 24—30° сохраняли 90,8% исходного кол-ва аскорбиновой к-ты, а при 37° 54,2%, а ломтики *Rumani* 88,1 и 43,0% соответственно. Пюре из плодов *Kalapad* при 24—30° сохраняло только 36,6%, при 37° 12,7%, а из плодов *Rumani* 14,1 и 0% соответственно.
Г. Новоселова

73245. За расширение ассортимента консервов и улучшение их качества. Померанец А. А., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 4, 25—28

73246. Борьба за чистоту — борьба за лучшее качество консервов. Рогачева А. И., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 4, 39—40

73247. Больше внимания качеству сырья баклажанов для консервирования. Варенцов И. И., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 2, 31—33

Приведены требования к сортам баклажанов, наиболее пригодным для фарширования и консервирования, и основные показатели сортов, распространенных в сырьевых зонах консервирования. Отмечается исключительно важное значение степени зрелости баклажанов. Основной причиной появления горечи в баклажанах и продуктах их переработки является использование перезревших плодов, содержащих 0,018—0,020% и более соланина. А. Прогорович

73248. Изменение бактериальной флоры огуречных рассолов с низким содержанием соли. Педерсон, Олбери (Variations in bacterial flora of low salt cucumber brines. Pederson Carl S., Albury Margaret N.), Appl. Microbiol., 1956, **4**, № 5, 259—263 (англ.)

Изучено изменение в процессе брожения микрофлоры огуречных рассолов с первоначальным низким содержанием соли (3,5—3,75% и 2,5—2,7%). Через 2—3 недели от начала брожения содержание соли постепенно повышали до 14—16%. Посол огурцов проводили в бочках в полузаводском масштабе. Огурцы заражали следующими чистыми культурами: *Leuconostoc mesenteroides, Lactobacillus brevis; Lactobacillus plantarum*. В контрольных образцах возникало самопроизвольное брожение. В процессе опыта из рассолов всего было выделено 3419 культур, в том числе 949 из бочек с самопроизвольным брожением; из них 62 культуры относятся к *L. mesenteroides;* 18 к *Streptococcus faecalis*; 257 к *Pediococcus cerevisiae*; 189 к *L. brevis*; 423 к *L. plantarum*. При прочих равных условиях опыта в огурцах, не зараженных чистыми культурами, наблюдается существенное отличие в преобладающей микрофлоре и характере брожения. В бочках с огурцами, зараженными *L. brevis,* отмечено наибольшее содержание летучих к-т и наибольшая величина pH. В образцах, зараженных культурами *L. plantarum,* содержание летучих к-т и величина pH наименьшие. В опытных образцах соленых огурцов не всегда преобладают микроорганизмы внесенной чистой культуры.
Т. Сабурова

73249. Влияние добавления мононатриевой соли глутаминовой кислоты на вкусовые свойства замороженных овощей. Ван-Дейн, Чарльз, Тайтус, Уилер (Effect of addition of monosodium glutamate on palatability of frozen vegetables. Van Duyne Frances O., Charles Virginia R., Titus May C., Wheeler Eleanor H.), Food Technol., 1957, **11**, № 4, 250—252 (англ.)

Установлено, что глутамат натрия (0,15% и 0,30%) не улучшает вкуса вареных и замороженных после варки брокколи, кукурузы, гороха, ломкой фасоли и шпината. Пробы, обработанные глутаматом, не отличались от необработанных внешним видом, цветом и структурой. Г. Новоселова

73250. Коррозия жести плодо-ягодными сиропами и растворами антоциана в анаэробных условиях. Солт, Томас (The anaerobic corrosion of tin in anthocyanin solutions and fruit syrups. Salt F. W., Thomas J. G. N.), J. Appl. Chem., 1957, **7**, № 5, 231—238 (англ.)

Изучен механизм процесса коррозии жести в отсутствие кислорода плодо-ягодными сиропами (малина, желтые и синие сливы) и хлористым хризантемином в буферном р-ре яблочной и лимонной к-т при pH, близком к 3. При коррозии жести лимонной и яблочной к-тами хризантемин является катодным деполяризатором. Найдено, что для растворения 1 моля олова требуется ∼ 5 молей хризантемина. Однако указанное соотношение меняется в зависимости от конц-ии

антоциана и состава образующегося комплекса. Приведены константы скорости растворения олова р-рами хризантемина в яблочной к-те и сиропами из желтых и синих слив и из малины. Кол-во растворимого олова тем больше, чем выше содержание красящих в-в в сиропе, однако его кол-во возрастает скорее, чем кол-во красящих в-в, что указывает на присутствие в сиропе других деполяризаторов, кроме антоциана. Приложена схема лабор. прибора для изучения коррозии жести в анаэробных условиях. Т. Сабурова

73251. **Яблоки для производства соков. Бауманн** (Mostobstsorten. Baumann), Füssiges Obst, 1957, 24, № 5, 7—8 (нем.)

Описание и фотоснимки сортов яблок, рекомендованных в Германии для произ-ва соков: Вейнапфель и Бонапфель. Указывается, что наиболее подходят сорта яблок, сок которых богат к-тами. Т. Сабурова

73252. **Фундаментальное изучение производства сока цитрусового плода натсумикан (XX). Механизм потемнения (8). Оксиметилфурфурол в потемневшем соке. Номура** （夏蜜柑果汁製造に關する基礎的研究. 第 20 報. 果汁の褐變機構について. 其の 8 . 褐變果汁中の Hydroxymethylfurfural. 野村男次）, 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, 33, № 11, 494—498 (японск.; рез. англ.)

Изучен механизм образования оксиметилфурфурола (I) при потемнении сока. Установлена возможная схема его образования: сахар (альдоза) + аминосоединение ⇄ N-замещенный глюкозамин + H_2O. Глюкозамин путем перегруппировки Амадори дает *l*-амино-*l*-дезокси-2-кетозу (1,2 энольная форма), затем, теряя $3H_2O$, образует Шиффово основание **I**, превращается в аминосоединение + H_2O, а затем в **I**. В потемневших соках было найдено значительное кол-во **I**, о качестве соков можно судить по его содержанию. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 70499. В. Гурни

73253. **Основные принципы современных методов производства плодово-ягодных соков. Дюпень** (Les principes de base des méthodes modernes de préparation des jus de fruits. Dupaigne P.), Fruits, 1957, 12, № 1, 9—15 (франц.)

Рассмотрены общие принципы извлечения, фильтрования, разлива, пастеризации и замораживания плодово-ягодных соков. Приведены данные по произ-ву, потреблению, экспорту и импорту соков во Франции и других странах. Т. Сабурова

73254. **Современные методы хранения и разлива плодовых соков. Люти** (Neuzeitliche Methoden der Einlagerung und Abfüllung von Fruchtsäften. Lüthi Hs.), Flüssiges Obst, 1956, 23, № 9, 12—23 (нем.)

Обзор. Библ. 41 назв.

73255. **Трудности процесса фильтрации и их устранение. Гейсс** (Filtrationsschwierigkeiten und ihre Behebung. Geiss W.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, 65, № 21, 484—487 (нем.)

Рекомендуются мероприятия по повышению производительности фильтров при фильтрации вина и плодовых соков. Большую роль может сыграть предварительная обработка соков ферментами, напр. обработка черносмородинного сока обеспечивает распад молекул пектина, что в свою очередь ведет к выпадению содержавшихся в соке коллоидов. Предварительная фильтрация (кизельгур) применяется в отношении вин, склонных к бактериальному помутнению. Во избежание удаления CO_2 из вина и соков рекомендуется фильтрование при возможно более низких т-рах при повышенном давлении. В. Павлова

73256. **О сгущении, обезвоживании и разливе плодовых соков. Люти** (Über die Konzentrierung, Dehydrierung, und Abfüllung von Fruchtsäften. Lüthi Hans), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, 65, № 21, 473—481 (нем.)

Характерные особенности современного процесса сгущения плодовых соков: 1) непрерывность, 2) быстрота процесса (несколько секунд), 3) обезвоживание тонким слоем под высоким вакуумом и при т-рах от 10 до 40°, 4) сгущение, комбинируемое с рекуперацией ароматич. в-в. Сгущенные соки выпускают осветленными или с сохранением натуральной консистенции. Описан непрерывный процесс сушки тонкого слоя сока под вакуумом в течение 30 сек. при ~120°. Порошок после такой сушки содержит влаги ~3%, с помощью водоотнимающих в-в ($CaCl_2$) влажность снижается до 1%. Кратко описан процесс сушки сублимацией. Освещены важнейшие методы разлива соков в банки и бутылки с введением и без введения CO_2; 1) разлив в горячем виде с предварительным подогревом до 70—75° и 2) «асептический разлив» (метод Мартина) — мгновенный нагрев и охлаждение сока. В. Павлова

73257. **Определение сухих веществ в томатной пасте методами сушки в вакуум-сушильном шкафу и рефрактометрическим. Джадд** (Determination of tomato paste solids by vacuum drying and by refractive index. Judd Stanley H.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, 39, № 2, 445—453 (англ.)

Проведено сравнительное изучение методов определения содержания сухих в-в в томатной пасте высушиванием навески в вакуум-сушильном шкафу и рефрактометрич. способом. Всего было исследовано 563 образца пасты из Калифорнии урожаев 1952—1954 гг. Рефрактометрич. метод, по сравнению с вакуум-сушкой, дает несколько заниженные цифры. В среднем отклонение равно 0,8% по сравнению с общим содержанием сухих в-в в пасте и 0,42% по сравнению с содержанием сухих в-в за вычетом поваренной соли, среднее содержание которой в исследованных образцах составляет 0,38%. Т. Сабурова

73258. **Об упаковке плодов. Грелье** (Quelques considérations sur l'emballage des fruits. Grellior P.), Hortic. mosell., 1956, № 12, 39—48 (франц.)

В докладе, сделанном на съезде полеологов в Мене (Франция), обсуждены вопросы упаковки плодов. Приведена официальная регламентация, утвержденная во Франции в 1956 г. для тары, предназначаемой для упаковки плодов и овощей. Описаны виды и размеры тары, применяемой для земляники (клубники) и мирабели. Приводятся высказывания участников съезда, выступивших в дискуссии по докладу. В. Гживо

73259. **Упаковка плодов и овощей в пластмассовые и целлюлозную пленки. Либьон** (Preimballaggio dei frutti e degli ortaggi in materia plastica e in pellicola di cellulosa. Libion R.), Imballaggio, 1957, 8, № 39, 10—17 (итал.)

73260. **Молочная промышленность Италии. Кнез, Навратил, Фиала, Червен** (Poznatky z italského mlékařství. Kněz Václav, Navrátil Jindřich, Fiala Jiří, Červeň Josef), Průmysl potravin, 1957, 8, № 5, 268—275 (чешск.)

73261. **Молочная промышленность Швеции. Шульц, Ведлих, Олива** (Několik poznatků o švédském mlékárenství. Sulc M., Vedlich M., Oliva A.), Průmysl potravin, 1957, 8, № 5, Příloha, 1—22 (чешск.)

73262. **Кооперация в молочной промышленности Дании. Нильсен** (Co-operation in Danish dairying. Nielsen Sigurd), Indian Dairyman, 1957, 9, № 5, 176—178 (англ.)

73263. **Технический прогресс в молочной промышленности района Великопольши. Суяк** (Postęp techniczny w mleczarstwie Wielkopolskim. Sujak Stefan), Przegl. mleczarki, 1957, 5, № 6, 9—12 (польск.)

XUM

73264. **Пути повышения экономичности в молочной промышленности. Стиес** (Cesty ke zvýšení hospodárnosti v mlékařském průmyslu. Sties Bohumil), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 3, 144—146 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

73265. **Изучение влияния обработки на витамины группы В в молоке. Чапман, Форд, Кон, Томпсон, Роуленд, Кросли, Ротуэлл** (Further studies of the effect of processing on some vitamins of the B complex in milk. Chapman Helen R., Ford E. J., Kon S. K., Thompson S. Y., Rowland S. J., Crossley E. L., Rothwell J.), J. Dairy Res., 1957, **24**, № 2, 191—197 (англ.)

73266. **Получение чистого молока. Дастур** (How to produce clean milk. Dastur Noshir N.), Indian Farming, 1956, **6**, № 5, 12—13, 15 (англ.)

Популярное описание условий получения молока хорошего качества с малой бактериальной обсемененностью. В. Н.

73267. **Сравнение влияния различных способов мойки и дезинфекции четырех доильных машин на бактериологические показатели сырого молока. Уотроус, Кеслер, Атертон** (A comparison of the effect of four milking machine cleaning and sanitizing procedures on the standard plate count of raw milk. Watrous G. H., Jr, Kesler E. M., Atherton H. V.), J. Milk and Food Technol., 1955, **18**, № 11, 284—287 (англ.)

При испытании 4 различных приемов мойки и дезинфекции доильных машин не обнаружено заметной разницы в бактериологич. обсемененности молока. Отмечена незначительная разница в содержании микроорганизмов в молоке в зависимости от времени дойки и весьма значительная в молоке, полученном от различных групп коров и за отдельные периоды времени. Н. Брио

73268. **Новые методы пастеризации (стерилизации) молока и сливок. Малик** (Nové způsoby pasterace (sterilace) mléka a smetany. Malík Zdeněk), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 4, 205—207 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описаны четыре установки для пастеризации (стерилизации) молока и сливок, в которых пар подается в пастеризуемую (стерилизуемую) жидкость. Особенность установок — сокращение времени нагревания. Быстрое доведение жидкости до высокой т-ры повышает качество пастеризации, при этом не происходит нежелательных изменений свойств продукта. Наиболее выгодным методом является уперизация, несмотря на несколько повышенный расход пара и воды. А. П.

73269. **О пастеризации молока и её контроле. Милкович** (O pasterizaciji mlijeka i kontroli pravilno provedene pasterizacije. Milkovic Bojana), Farmac. glasnik, 1956, **12**, № 3, 95—99 (сербохорв.; рез. нем.)

Для контроля пастеризации предлагается проводить определение фосфатазы по Сандерсу и Сагеру (J. Dairy Science, 1947, **30**, 517). Установлено, что молоко, пастеризованное 30 мин. при 65°, или 5 мин. при 74°, или 1 мин. при 82°, имеет очень малую фосфатазную активность ($\leqslant 10$ γ фенола на 1 *мл*); молоко, пастеризованное 30 мин. при 60°, обладает высокой активностью (38 γ фенола на 1 *мл*). Этой р-цией можно определить прибавление сырого молока к пастеризованному в кол-ве 1%. З. Лебедева

73270. **О стерилизации молока. Херрид** (Descubrimientos recientes en la tecnica para esterilizar leches fluida u concentrada. Herreid Ernest O.), Agricultura (Domin. Rep., 1955, **44**, № 207, 68—74 (исп.)

Краткое описание нескольких методов пастеризации и стерилизации молока. Приведены результаты исследований по изучению влияния т-ры стерилизации (148,8 и 138°) и длительного хранения при 4,4°; 21,1° и 37,7° на хим. состав молока и его органолептич. свойства. Г. Логинова

73271. **Машинно-техническое направление при определении размеров, установке и эксплуатации пастеризаторов для молока. Кронрафф** (Maschinentechnische Richtlinien für Bemessung, Installation und Betrieb der Milcherhitzeranlagen. Kronraff Karl), Österr. Milchwirtsch., 1955, **10**, № 11, 147—150 (нем.)

Рассмотрены требования к работе пастеризационных установок для молока с автоматич. переключающим устройством, применяемым в Германии. Для облегчения регулировки т-ры рекомендуется вести нагрев молока с помощью циркулирующей горячей воды. Миним. т-рой для автоматич. переключения является в случае длительной пастеризации 62,5°, кратковременной 71,5° и высокой пастеризации 85,5°. Указаны преимущества автоматич. контроля пастеризации молока. В. Фавстова

73272. **Консервирование молока естественным холодом. Азаров И.**, (hотто тундырып hаклад. Азаров И.), С. х. Башкирии, 1957, № 2, 42—43, Башкортостан ауыл хужалыгы, 1957, № 2, 43—44 (башк.)

Рекомендуется замораживание больших партий молока производить послойно при помешивании в спец. формах из луженого листового железа, алюминия, нержавеющей стали размером (в *мм*) по верхнему краю 470 × 270, по нижнему 430 × 220, высота 130; емк. 14,5—15 *л*. Толщина слоев молока при т-ре воздуха минус 10—15° 0,5 *см*, при 15—18° 1 *см*, при 18—25° 2 *см*, < 25° 3 *см*. Для размораживания бруски молока укладывают в металлич. тару, погружают в воду с т-рой $\leqslant 80°$ и периодич. помешивают. При выработке молочных продуктов из замороженного молока рекомендуется его смешивать со свежим в отношении 1 : 1. А. Прогорович

73273. **Влияние соотношения лактозы и хлоридов на изменение точки замерзания молока. Кол, Мид** (The lactose-chloride contribution to the freezing-point depression of milk. Cole E. R., Mead M.), J. Dairy Res., 1955, **22**, № 3, 340—344 (англ.)

Определением точки замерзания молока, разб. водой, при последовательном добавлении нарастающего кол-ва лактозы и хлоридов (в отдельности) до первоначального их содержания в молоке установлена прямая зависимость понижения точки замерзания от конц-ии каждой из этих составных частей молока. Понижение точки замерзания молока при содержании 5% лактозы составляет 0,294°, при содержании 0,1% хлоридов 0,110°. Результаты для лактозы находятся в полном соответствии с данными Порше и Шевелье (Lait, 1923, **3**, 369) Н. Брио

73274. **Снижение кислотности молока и сливок. Прекопп** (Zniřovanie kyslosi mlieka a smotany. Prekopp Ivan), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 2, 70—72 (словац.; рез. русск., нем., англ.)

Кратко рассмотрены применяемые в разных странах электрохим., хим. и другие способы снижения кислотности молока или сливок. Лучшим способом, по мнению автора, является разбавление свежим цельным или обезжиренным молоком с последующей пастеризацией. Кислотность сливок снижают также водой. Г. Титов

73275. **Хранение сырья и продуктов в молочной промышленности. Пияновский** (Przechowalnictwo surowców i produktów w przemyśle mleczarskim. Pijanowski E.), Przem. spozywczy, 1955, **9**, № 3, 99—105 (польск.)

Обзор литературы по хранению питьевого молока, кисломолочных продуктов, масла, мягких, твердых и плавленых сыров, сгущенного и сухого молока и ка-

зеина. Подробно освещены вопросы, относящиеся к возникновению физ.-хим. и микробиологич. пороков, и способов их устранения, повышению качества и стойкости продуктов и методов их упаковки. Библ. 106 назв. См. РЖХим, 1956, 60277. В. Новикова

73276. Исключение 9-дециленовой кислоты как предшественника δ-декалактона в молочном жире. Кини, Паттон (Elimination of 9-decenoic acid as a precursor of δ-decalactone in milk fat. Keeney P. G., Patton Stuart), J. Dairy Sci., 1955, **38**, № 12, 1390 (англ.)

Не подтверждены наблюдения Грюна и Уэрта (Grün A., Wirth T., Ber., 1922, **55B**, 2206) о том, что 9-дециленовая к-та (I), содержащаяся в молочном жире, является источником образования δ-декалактона, вызывающего при хранении в жирных молочных продуктах порок — запах кокосового ореха. При выдерживании полученной синтетич. путем **I** в условиях, благоприятных для развития этого порока, запах кокосового ореха не обнаружен. Н. Брио

73277. Гидролитическое прогоркание молока. Упрощенный метод определения степени прогоркания. Томас, Нилсен, Олсен (Hydrolytic rancidity in milk — A simplified method for estimating the extent of its development. Thomas E. L., Nielsen A. J., Olson J. C. Jr), Amer. Milk Rev., 1955, **17**, № 1, 50—52, 85 (англ.)

На прогоркание молока под действием липазы влияет ряд факторов, из них самыми существенными являются температурные условия и перемешивание сырого молока с момента его получения до пастеризации. Предложен метод определения степени прогоркания молока, основанный на определении кислотного числа жира, выделенного при помощи детергента BDI. (Sager O. S., Canders G. Proc. 45-th Ann. Conv. Milk Indus. Found., Chicago. Jll. Sept. 24—26, 1952). 35 *мл* молока помещают в спец. бутирометр, применяемый для определения содержания жира до 8%, добавляют 10 *мл* р-ра детергента BDI, нагревают 15 мин. на водяной бане при периодич. встряхивании и центрифугируют 1 мин. Добавляют разб. р-р метилового спирта, снова центрифугируют и после 5 мин. выдержки в бане отбирают 1 *мл* молочного жира, добавляют 10 *мл* петр. эфира, 5 *мл* абс. этанола и титруют в присутствии фенолфталеина 0,02 н. р-ром KOH. Степень липолиза, обнаруженная этим методом, хорошо коррелирует с прогорклым привкусом молока при органолептич. оценке. А. Годель

73278. Применение тенсиовискозиметра для проверки качества молока. Владеску, Чокою (Tensioviscozimetrul aplicat la controlul laptelui. Vlădescu Radu, Ciocoiu Angela), Studii şi cercetări de chim., 1956, **4**, № 3—4, 239—241 (рум.; рез. русск., франц.)

Определение удельной вязкости и поверхностного натяжения при помощи тенсиовискозиметра рекомендуется для оценки качества молока при невозможности применения хим. методов исследования. А. П.

73279. Определение кислотности молока с помощью розанилина в качестве стандартного раствора. Мештерович (Odredivanje kiselinskog stepena mleka upotrebom rozanilina kao standardne boje. Mešterović Branka), Mljekarstwo, 1957, **7**, № 1, 12—14 (сербо-хорв.)

Рекомендуется применение стандартного р-ра розанилина для окрашивания пробы — «свидетеля» при определении кислотности молока титрованием р-ром щелочи при индикаторе фенолфталеине. Устраняется ошибка, связанная с индивидуальным установлением конца титрования. З. Лебедева

73280. Проведение и практическое использование бактериологического ступенчатого контроля [молочных продуктов]. Гейгер (Durchführung und praktische Auswertung der bakteriologischen Stufenkontrolle. Geiger Hans), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, **77**, № 23, 766—767 (нем.)

73281. О значении химического и бактериологического производственного контроля для качества продукции. Хампель (Chemische und bakteriologische Betriebskontrolle — die Gewähr für Qualitätsproduktion. Hampel Heinz), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, **3**, № 2, 35—36 (нем.)

Значение контроля молока и молочных продуктов, предназначенных для искусств. питания детей. Н. Брио

73282. Выработка сметаны из гомогенизированных сливок. Главатских Б., Молочн. пром-сть, 1957, № 4, 40

Сливки загружают в двустенную сливкосозревательную ванну и, после стандартизации молоком, перемешивают, нагревают до 25—30° и гомогенизируют при давл. 120—180 *атм*. Остальные процессы ведут по технологич. инструкции. Сметана имеет густую однородную консистенцию и хорошие вкус и запах. А. Прогорович

73283. Культивирование кефирных грибков. Панькова А., Молочн. пром-сть, 1957, № 1, 33—34

Рекомендуется кефирные грибки промывать от молочного сгустка 2 раза в месяц. При этом грибки имеют нормальную упругость и достигают веса 3—50 *г* каждый. Продолжительность сквашивания кефира этими грибками 8 час. Продукт имеет освежающий вкус, хороший аромат, плотную, а после встряхивания нежную однородную консистенцию. А. Прогорович

73284. Производство быстро восстанавливающегося молока. Пиблс (The development of instant milk. Peebles D. D.), Food Technol., 1956, **10**, № 2, 64—65 (англ.)

Сырьем является высококачеств. сухое обезжиренное молоко распылительной сушки. В камере, насыщ. мелкораспыленной влагой, производят увлажнение сухого молока при строго контролируемых условиях влажности и т-ры, обеспечивающих получение губчатой структуры продукта. Увлажненный порошок падает навстречу току холодного воздуха и по ленточному конвейеру направляется на сушилку-встряхиватель, где его вторично сушат сильно нагретым воздухом, движущимся снизу через слой порошка. Порошок стандартизуют по размеру частиц и расфасовывают. Готовый продукт приятного вкуса содержит лактозу в кристаллич. виде, имеет пористую структуру, вследствие чего быстро и легко восстанавливается, хорошо сохраняется, не слеживается. Даны схема произ-ва и микрофотографии порошка до и после процесса обработки. Н. Брио

73285. Улучшение кристаллизации сгущенного молока с сахаром. Кургузов И., Молочн. пром-сть, 1956, № 7, 13—14

Описано произ-во бактериально чистой лактозы в условиях молочноконсервного з-да для применения ее в качестве затравки для кристаллизации избытка лактозы в сгущенном молоке. Затравку в кол-ве ~0,002% к весу сгущенного молока вносят в варку в начале второй стадии охлаждения (в момент массовой кристаллизации лактозы). В сгущенном молоке с сахаром, выработанном с затравкой, образования крупных кристаллов и осадка молочного сахара на дне банки при хранении не наблюдается. А. Прогорович.

73286. Жирные кислоты молочного жира, присутствующие в нем в малых количествах. Шорленд, Хансен (The minor fatty acid constituents of but-

XUM

terfat. A review. **Shorland F. B., Hansen R. P.**), Dairy Sci. Abstrs, 1957, 19, № 3, 168—189 (англ.)
Обзор. Библ. 145 назв. Н. Б.

73287. Непрерывные процессы производства масла. Райс (Continuous buttermaking processes. **Rice E. B.**), Dairy Engng, 1956, 73, № 5, 125—131

Описание непрерывных методов произ-ва масла, различающихся по принципу маслообразования: методы, основанные на сепарировании — «Нью уэй», (Австралия), «Альфа» (Германия), «Альфа Лаваль» (Швеция), «Голднфлоу» (США), «Кримери Пэкэдж» (США) и методы, основанные на сбивании — «Фриц» (Германия), «Контимаб» (Франция) и «Зени» (Швейцария). Приведены преимущества и недостатки этих методов, кратко описаны свойства получаемого масла и указаны перспективы развития произ-ва в отдельных странах. Наиболее существенными недостатками, общими для всех методов, являются неоднородность масла, обусловленная отсутствием возможности смешения сливок перед поступлением в машины, и непригодность этих методов для переработки кислых и нейтрализованных сливок. А. Годель

73288. Открытие фальсификации масла посторонними жирами путем исследования стеринов. Хердер (Detection of adulteration of butter with foreign fats by examination of the sterols. **Herder P. C. den**), Nederl. melk- en zuiviltijdschr., 1955, 9, № 4, 261—274 (англ.; рез. гол.)

Описан метод обнаружения в сливочном масле примеси маргарина, основанный на микроскопич. исследовании формы кристаллов стеринов, в частности фитостерина (I), постоянно присутствующего в растительных жирах и маслах, и определения т-ры плавления их ацетатов. 5 *г* профильтрованного молочного жира омыляют спирт. р-ром щелочи и экстрагируют неомыляемые в-ва эфиром. Осадок после удаления эфира растворяют в спирте, наносят каплю р-ра на покровное стекло, после начала кристаллизации переносят на предметное стекло и исследуют при увеличении в 100—200 раз. Кристаллы чистого холестерина имеют форму параллелограмма, кристаллы I — удлиненного шестигранника, а смесь стеринов с содержанием > 8% I — форму шестигранника с вогнутой вершиной, напоминающей ласточкин хвост. Дополнительно рекомендуется определять также т-ры плавления смеси ацетатов стеринов и их вид под микроскопом. При т-ре плавления ацетатов > 116° масло считается подозрительным, при повышении т. пл. до 117° и более после перекристаллизации их из спирта присутствие растительного масла или маргарина в сливочном масле считается установленным. А. Годель

73289. Масло. Нери (In burro. **Neri Antonio**), Latte, 1955, 29, № 5, 323—324; № 6, 395—396; № 7, 469—470; № 9, 642—625; № 10, 718—719; № 11, 790—793 (итал.)

Детально рассмотрен состав сухого остатка масла. Описаны физ. и хим. свойства казеина, альбумина и глобулина, а также лактозы. Подробно рассмотрены минер. в-ва, входящие в состав масла. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 3041. Н. Славина

73290. Изучение производства и сохраняемости масла с низкой кислотностью плазмы. Попель (Badania nad wyrobem i trwałością masła o niskeij kwasowości plazmy. **Popiel Zofia**), Prace Inst. przem. mleczarsk., 1956, 3, № 1, 7—18 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучено влияние промывки на сохраняемость масла, изготовляемого введением 1—4% закваски в полученное из сладких сливок зерно перед его обработкой и введением 3—5% закваски в сливки непосредственно перед сбиванием. При хранении в течение 12 месяцев при 19° установлено, что лучшую стойкость имеет промытое масло, при выработке которого закваска вводилась в сливки непосредственно перед сбиванием масла. А. Прогорович

73291. Качество масла и сыра на центральном складе Энигхетен в 1956 г. Лемберг (Smör-och ostkvaliteten på Centrallaget Enigheten 1956, **Lemberg Birger**), Mejeritidskrift, 1957, 19, № 2, 40—44 (шведск.)

73292. Типовой проект молочно-маслодельного завода. Дедюлин Н. Молочн. пром-сть, 1957, № 6, 20—24

Подробно изложена планировка и схема технологич. процесса молочно-маслодельного з-да, проектируемого Росмясомолпроектом, мощностью 50 *т* молока в смену с холодильником для хранения масла, сыра и творога, емк. 500 *т*. З-д будет перерабатывать в цельномолочные продукты до 20—22 *т* молока в смену в масло 33—35 *т*. А. Прогорович

73293. Влияние обработки молока ионообменной смолой на его коагуляцию при нагревании. Сасаки, Цуго, Ядзима （牛乳の熱凝固に及ぼすイオン交換樹脂處理の影響○佐々林木治郎，津郷友吉，矢島有信），日本農藝化學會誌， Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, 29, № 4, 288—292 (японск.; рез. англ.)

Опыты по обработке молока катионообменной смолой фабричного произ-ва (максим. емкость поглощения Ca 0,587 *г* на 20 *г* смолы) показали, что коагуляция контрольного молока (1,92 *мг* Ca/*мл*) наступала при 143°, сычужная коагуляция наступала через 19,5 мин.; при снижении содержания Ca при обработке смолой до 1,07 *мг*/*мл* свертывание наступало соответственно при 143° и через 20 мин. при снижении Ca до 1,05 *мг* соответственно 141° и 23 мин.; до 1,01 *мг* — 139,5° и 29,5 мин.; до 0,99 *мг* — 138,5° и 31,5 мин.; до 0,93 *мг* — 137° и 45 мин.; до 0,88 *мг* — 135° и 55,5 мин.; до 0,81 *мг* — 130° и > 100 мин.; до 0,76 *мг* — 128° и > 100 мин.; до 0,53 *мг* — 125° и > 100 мин. и до 0,24 *мг* — 121° и > 100 мин. При повторном опыте результаты подтвердились. Г. Титов.

73294. Сезонные факторы в сыродельной промышленности. Бакалор (Seasonal factors in the cheese industry. **Bakalor S.**), Farm S. Africa, 1955, 30, № 356, 472—476, 487 (англ.)

Рассмотренно влияние сезонных факторов на произво молока и сыра в Южно-Африканском Союзе. Максим. процент жира в молоке приходится на апрель—май, а миним. на сентябрь и ноябрь. С повышением содержания жира в молоке выход сыра из расчета на 100 *кг* молока повышается, а из расчета на 1 *кг* молочного жира понижается. Н. Баранов

73295. Промышленное производство сыра. Шарки, Паттен (Large scale cheese manufacture. **Sharkey J., Patten J.**), Austral. J. Dairy Techol., 1955, 10, № 3, 105—107 (англ.)

73296. Обычный способ производства швейцарского сыра. Сандерс, Уолтер, Титслер (General procedure for manufacturing Swiss cheese. **Sanders George P., Walter Homer E., Titisler Ralph P.** Circ. U. S. Dept Agric., 1955, № 851, 20 pp.) (англ.)

Изложены основные требования, предъявляемые к устройству сыроваренного з-да и качеству молока, главные этапы технологич. процесса, использование сыворотки и отходов произ-ва. Л. Карунина

73297. Производство голландского сыра 40 и 45%-ной жирности, с применением гомогенизированных сливок. Хартвиг (Fabrication de fromages d'Edam à 40 et 45% en employant de la crème homogénéisée. **Hartwig Hans**), Techn .lait., 1956, 12, № 194, 9—11 (франц.)

XUM

73298. **Мурбоднерский сыр типа швейцарского, малого размера со съедобной коркой. Шнейтер** (Der Murbodner Klein-Emmentaler mit eßbarer Rinde. Schneiter Fritz), Milchwiss. Ber., 1955, 5, № 3, 196—201, diskuss., 201—202 (нем.)

Сыр имеет диам. 32 *см*, высоту 12 *см*, вес ~15 *кг* и все типичные признаки швейцарского сыра: рисунок, консистенцию, вкус и цвет. Содержание жира 45% в сухом в-ве, воды 35—37%. Для получения съедобной корки применяется метод созревания в супрониловой пленке, применяемый в Германии при изготовлении голландского сыра брусковой формы. Признаки швейцарского сыра выявляются уже через 2 месяца созревания и усиливаются при добавлении созревательных солей. Указаны преимущества перед обычным швейцарским сыром. А. Титов

73299. **Выработка сыра из пахты. Костюков Н.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 1, 32

Изложены особенности процесса произ-ва обезжиренного сыра из пахты, получаемой при произ-ве масла на поточной линии. Расход пахты на 1 *кг* условно зрелого сыра с учетом усушки (до 20%) составляет 16,8 *кг*. А. П.

73300. **Регулирование влаги в плавленом сыре. Максимова А., Зеленов А.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 4, 38

Для регулирования влаги в плавленом копченом колбасном сыре после расчета по принятой рецептуре в каждый котел емк. 100 *кг*, наполненный сырной массой, вливают дополнительно 6 *л* воды. Содержание влаги в массе составляет 57,5—58,5%. После копчения влажность снижается до 53,5—54,5%. А. Прогорович

73301. **Основные принципы режима в сырном подвале. Сидов** (Grundprinzipien des Klimas im Käsekeller. Sydow G.), Molk- und Käser.-Ztg, 1956, 7, № 20, 646—647 (нем.)

Для получения хорошего качества сыров важно соблюдение точных условий т-ры, влажности, давления и движения воздуха в сырном подвале. Эти условия возможно обеспечить в спец. камерах с двойными стенами, снабженными темперирующим и увлажняющим автоматич. устройством. Стены и потолок камеры должны иметь хорошую изоляцию и обогреваться (теплой водой, ИК-лучами). Рамы окон и двери должны быть сделаны только из металла. В. Фавстова

73302. **Содержание молочной кислоты и летучих жирных кислот в пяти видах местных сыров. Барнетт, Тваб** (The lactic acid and volatile fatty acid contents of five locally made type cheeses. Barnett A. J. G., Tawab G. A.), J. Dairy Res., 1957, 24, № 2, 225—234 (англ.)

73303. **Содержание углекислоты в новозеландском сыре чеддар. Робертсон** (The carbon dioxide content of New Zealand Cheddar cheese. Robertson P. S.), J. Dairy Res., 1957, 24, № 2, 235—241 (англ.)

73304. **Предупреждение процесса образования сероводорода в рассольном сыре. Керимов Г.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 2, 39—40

Периодическое определение кол-ва H_2S в рассольном сыре показало, что он образуется при созревании и хранении сыра в обычном водн. рассоле при т-ре сырного подвала, причем кол-во H_2S непрерывно увеличивается. Появление тухлого запаха в сыре вызывается наличием H_2S. Для предупреждения образования H_2S сыр следует выдерживать в кислом сывороточном и подкисленном водн. рассолах (pH 5,2), а также на холодильнике при т-ре от —3 до —5° до годичного возраста. А. Прогорович

73305. **Содержание белка и определение содержания жира. Пфиценмайер, Шмитер, Шмидт** (Eiweißtiter und Fettgehaltseinstellung. Pfizenmaier K., Schmieter R., Schmidt R.), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, 2, № 12, 282—283 (нем.)

Рассматривается возможность определения содержания жира в сухом в-ве сыра расчетным путем. На основании определения белков в молоке методом формольного титрования и предварительного расчета содержания жира в молоке указывается, что этот метод пригоден как для мягких, так и твердых сыров. А. Титов

73306. **Усовершенствование методики определения содержания жира в сыре и казеине. Глотова Р.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 4, 38

Для определения содержания жира в сыре предлагается вместо 19 *мл* H_2SO_4 уд. в. 1,5—1,55 отмеривать 10 *мл* H_2SO_4 уд. в. 1,82 и к ней приливать ~9 *мл* горячей воды (75—80°), после чего в жиромер помещать 2 *г* сыра. После добавления 1 *мл* амилового спирта жиромер встряхивают, т-ра содержимого повышается до 80—85° и белковые в-ва растворяются без подогревания на водяной бане в течение 2—3 мин., вместо 25—30 мин. по стандартному методу. При определении жира в казеине рекомендуется также применять конц. H_2SO_4 (1,82) и воду и избегать встряхивания жиромера до полного растворения навески казеина, после чего дважды нагревать на водяной бане. А. Прогорович

73307. **Определение содержания натрия в сырах II. Ворст** (Over een natriumbepaling in kaas (II). Voorst F. Th. van), Chem. weekbl., 1956, 52, № 8, 123 (гол.)

Описан видоизмененный метод определения NaCl в слабосоленых сырах, предназначенных для диетич. питания. Предыдущее сообщение см. Chem. Weekblad., 1950, 46, 322. Г. М.

73308. **Белковые ресурсы молочной промышленности и их использование. Дьяченко П.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 1, 5—6

Кратко изложен новый центрифужный способ выделения белков из обезжиренного молока, включающий следующие операции: осаждение белка, отделение его при помощи центрифуги непрерывного действия, сушка и размол. Сухой молочный белок представляет белый тонкий порошок, отличающийся от сухого обезжиренного молока значительным содержанием белка и почти полным отсутствием лактозы; он может быть использован для повышения пищевой ценности растительных продуктов, в частности хлеба. А. Прогорович

73309. **Очистка молочной кислоты экстрагированием. Женен** (La purification de l'acide lactique pat extractions. Genin G.), Lait, 1956, 36, № 351-352, 34—40 (франц.)

Техническая молочная к-та (I), загрязненная щел.-зем. металлами, сахаром, летучими к-тами (уксусной и масляной), может быть очищена экстрагированием ее изоамиловым спиртом с последующей отгонкой с водяным паром. Лабор. опытами установлено, что летучие к-ты полностью удаляются без потерь **I**, выход **I** составляет 99,6%. Полученная слабо окрашенная **I** при пропускании через колонну с активированным углем обесцвечивается, потери при этом составляли ~1%. Опыты должны быть проверены в полупроизводственных условиях. Библ. 20 назв. Н. Брио

73310. **Моющие средства в молочной промышленности. Ролф** (The alkali maker and the dairy industry. Rolfe A. C.), J. Soc. Dairy Technol., 1955, 8, № 4, 198—199 (англ.)

73311. **Потери щелочного раствора при разбрызгивании и уносе в процессе мойки фляг и влияние их на продолжительность использования щелочной ванны. Вельцхольц, Ленце, Хинкслаге** (Die Spritz- und Verschleppungsverluste von Kannenwa-

ХИМ

schern und ihr Einfluß auf die Nutzungsdauer des Laugenbades. Wälzholz G., Lenze K., Hinxlage A.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1955, 7, № 3, 279—288 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Предварительными исследованиями установлено, что средняя потеря щелочи в час во флягомоечных машинах составляет 15,1%. Приведена диаграмма, дающая возможность определить, конц-ии щелочи от продолжительности работы, размера ванны и уноса щелочи. В. Фавстова

73312. **Пути снижения себестоимости в производстве мясных изделий и консервов. Негря** (Căile de reducere a pretului de cost in sectorul preparate'or şi conservelor de carne. Nergrea S.), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 6, 1—4 (рум.)

73313. **Анализ мяса. Бенн, Ван-Холл, Пирсон** (Analysis of fresh meat. Benne Erwin J., Van Hall Nancy H., Pearson A. M.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, 39, № 4, 937—945 (англ.)

На основании эксперим. проверки рекомендованы методы анализа мяса. Для получения средней пробы образцы мяса пятикратно измельчают на мясорубке. Влажность определяют высушиванием 3—5 *г* измельченного мяса при 100—105° в течение 5 час. (для тощего мяса) или 24 час. (для жирного). Для определения минер. в-в высушенные образцы озоляют при 550°. Для определения жира высушенную навеску мяса экстрагируют обезвоженным этиловым эфиром в экстракторе Бейли — Уокер в течение 16 час. Белок определяют по методу Кьельдаля (коэф. пересчета содержания азота на белок 6,25). С. Елманов

73314. **Новая технология непрерывной разделки мяса. Ржадек** (Nová technologie v kontinuálním dělení masa. Rádek Vladislav), Průmysl potravin, 1957, 8, № 5, 239—244 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Подробное описание технологич. принципов нового способа разделки и обвалки мяса на непрерывной поточной линии. Указаны преимущества нового метода. А. П.

73315. **Определение водоудерживающей способности мяса по методу постоянного давления. Похья, Нииниваара** (Die Bestimmung der Wasserbindung des Fleisches mittels der Konstantdruckmethode. Pohja M. S., Niinivaara F. P.), Fleischwirtschaft, 1957, 9, № 4, 193—194 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

На куске полиэтиленовой пленки точно отвешивают 300 *мг* мясной массы, покрывают фильтровальной бумагой и помещают между двумя стеклянными пластинками, на одну из которых ставят гирю весом 200 *г*. Выделяющаяся вода впитывается бумагой, образуя пятно. Через 5 мин., освещая пластинки снизу, переводят контуры влажного пятна и мяса на папиросную бумагу. Площадь влажного пятна за вычетом площади, занятой мясом, или отношение этой площади к весу мяса служит мерой водоудерживающей способности мяса. На результаты могут влиять влажность бумаги, т-ра, время адсорбции и, особенно, давление. Приведен график зависимости водоудерживающей способности мяса, определяемой данным методом, от pH и давления. С. Елманов

73316. **Метод тушения крупных кусков говядины из мякоти задней ноги. Пол, Бин** (Method for braising beef round steaks. Paul Pauline, Bean Maura), Food Res., 1956, 21, № 1, 75—86 (англ.)

Проведены эксперименты с целью разработки стандартного лабор. метода приготовления тушеной говядины. Для опытов взята бедренная часть (огузок и подбедерок) и после 7—10-дневного созревания при 2—3° была расчленена на отдельные мышцы. Нарезаны куски толщиной 2,5 *см*, упакованы каждый отдельно в водо-паронепроницаемую целлофановую пленку, заморожены и направлены на хранение при —24° до использования. Перед кулинарной обработкой мясо оттаивали 24 часа при 5°. Определены потери при замораживании, оттаивании, тепловой обработке и органолептич. показатели тушеного мяса. Средняя величина потерь при замораживании и оттаивании была наименьшей для стройного мускула (0,42%) и наибольшей для полуперепончатого (2,85%). Предложен стандартный способ приготовления тушеного мяса кусками толщиной 2,5 *см*: подрумянить мясо при 246° в толстостенной металлич. посуде в течение 1 мин. с каждой стороны; подложить под кусок подставку с ножками высотой 12—13 *мм*, прилить 50 *мл* воды, закрыть посуду крышкой, поставить в духовой шкаф, предварительно нагретый до 121°; закончить тепловую обработку через 1/2 часа после достижения 98° в толще мяса. Г. Любовский

73317. **Посол мяса. Фунфалек** (Nakládáni masa. Funfálek Augustin), Výživa lidu, 1957, 12, № 3, 38—39 (чешск.)

Рассмотрены способы и химизм посола мяса. Описаны способы сухого, мокрого и ускоренного посола. Для мокрого посола приведены данные прироста веса мяса в зависимости от его вида и продолжительности посола, а также данные о хим. составе некоторых соленых мясных продуктов (свинина, ветчина, языки) и рассола. Отмечено неблагоприятное влияние различных вин, добавляемых иногда при посоле мяса и вызывающих нежелательное изменение цвета мяса. Описан способ ускоренного посола мяса, применяемый в СССР. В. Грживо

73318. **Дополнение к статье: «Определение содержания жира в колбасе бутирометром Гербера». Бом** (Ergänzung zum Aufsatz: «Die Bestimmung der Fettgehaltes aus Wurst mittels der Butyrometer-Methode nach Gerber». Bohm E.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, 7, № 1-2, 21 (нем.)

Указывается, что метод определения жира в колбасе бутирометром Гербера, предложенный Буссом и Рашке (см. РЖХим, 1956, 38087), известен с 1936 г. из спец. хим. литературы. И. Ш.

73319. **Новый завод по производству колбасных изделий и копченостей.**— (Quality is the keyword. At Shopsy's new processing plant.—), Food in Canada, 1957, 17, № 3, 17—19 (англ.)

Краткое описание технологич. процесса и фотоснимки оборудования на з-де фирмы Shopsy's Foods Limited в Торонто (Канада). С. Светов

73320. **Тепловая обработка говядины. Часть VI. Коэффициент теплопроводности и «наклоны» кривых нагрева и охлаждения для высокотемпературного процесса. Гурвич, Тишер** (Heat processing of beef. Part VI. Thermal diffusivity and «slopes» of heating and cooling curves for the high-temperature process. Hurwicz H., Tischer R. G.), Food Res., 1956, 21, № 2, 147—155 (англ.)

Исследован характер распространения тепла при стерилизации консервов из говяжьего мяса (огузок). Определены коэф. теплопроводности (k) и его производные, «наклоны» кривых нагрева и охлаждения. Определение k производили в 25 точках консервной банки в пределах т-ры 107,2—157,2° из ур-ния $b = k(\mu_1^2 + \lambda^2) \log e$. Результаты экспериментов обрабатывали методами математич. статистики. Установлено, что k не зависит от местоположения мяса в банке, но он может быть функцией т-ры и достигает максимума при 127,2—137,2° ($k_{ср}$ = 0,2623 *см²/мин*). «Наклоны» кривых нагрева и охлаждения существенно различны и не взаимозаменяемы. При построении кривых метод регрессии с применением способа наименьших квадратов дает значительно лучшие резуль-

XUM

таты, по сравнению с методом непосредственного наблюдения, которым не следует пользоваться для характеристики процесса. Подтверждено, что при 127,2—137,2° большинство физ. параметров принимает крайние значения, поэтому данный температурный режим может быть оптимальным для надежной стерилизации и вкусовых качеств говяжьих консервов. Приведены кривая и таблицы значений *k*. Часть V см. РЖХим, 1957, 56459. Г. Любовский

73321. **Исследование фрикаделей. Хубер** (Untersuchungsergebnisse bei Frikadellen. Huber Hans), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1957, **53**, № 4, 86—87 (нем.)

Фрикадели лучшего качества получают добавлением к 500 *г* мяса 100 *г* белого хлеба, двух яиц и специй по вкусу. Приведены данные о содержании в готовых фрикаделях воды, жира, золы, азотистых в-в, крахмала, хлеба и яиц. С. Елманов

73322. **Сушка крови на скотобойнях на сушильных установках, сконструированных для сушки других материалов. Мальхер** (Sušení jateční krve na jinoúčelových sušicích zařízeních. Malcher Josef), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 12, 575—576 (чешск.)

Изучена возможность использования картофельной сушилки. Наилучшая производительность получена при сушке крови с картофельными хлопьями в соотношении 85—80 : 15—20. Хорошее качество пленки получено при сушке смеси 60% крови, 20% жидких пивных дрожжей и 20% картофельных хлопьев. Производительность цилиндра сушилки с рабочей площадью 11 $м^2$ — 120 *гл* крови за 24 часа. Б. Адамец

73323. **О методах хранения яиц. II. Холодильное хранение яиц. Стелиан** (Despre diferite metode de conservare a ouălor. II. Tehnica conservării ouălor refrigerate. Stelian Andrei), Rev. ind. aliment. prod. animale, 1956, № 5, 22—25 (рум.)

Изложены причины усушки и физ.-хим. изменений яиц при хранении и влияние т-ры и влажности на их качество. Приведены данные исследований, проведенных в СССР, подробно описано холодильное хранение яиц в скорлупе и способ произ-ва меланжа замораживанием при —20°. Указаны преимущества и недостатки хранения яиц в виде меланжа. Часть I см. РЖХим, 1957, 14003. А. Марин

73324. **Вкус необработанных, обработанных маслом и стабилизированных нагреванием яиц после хранения при 1°. Бануорт, Карлин, Коттерилл** (Flavor of untreated, oiled, and thermostabilized shell eggs after storage at 34° F. Banwart Sally Foss, Carlin Agnes Frances, Cotterill Owen J.), Food Technol., 1957, **11**, № 3, 200—204 (англ.)

Исследовали вкус яиц, хранившихся в течение 1—8 месяцев после обработки их погружением на 30 сек. в минер. масло при 54° или выдерживанием их в нем в течение 16 мин. («термостабилизация»). Органолептич. испытания (по 10-балльной шкале) сваренных всмятку яиц и приготовленной из них «яичницы-болтуньи» показали, что с увеличением сроков хранения вкус обработанных яиц ухудшается в большей степени, чем необработанных; вкус белка яиц, сваренных всмятку, ухудшается в большей степени, чем вкус желтка. С. Светов

73325. **О состоянии рыбоконсервной промышленности в Бельгии. Муше** (Reveil de la conserverie de poisson. Pourquoi la Belgique. Mouchet R.), Rev. techn. ind. aliment., 1956, **3**, № 28, 26—34, 66, 71 (франц.)

73326. **Некоторые химические показатели свежести рыбы. Вежховский** (Niektóre chemiczne wskaźniki oceny przydatności ryb do spożycia. Wierzchowski Józef), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 4, 162—165 (польск.)

Исследование свежести рыбы методом определения общего кол-ва летучих оснований (аммиака (I) ди- и триметиламина) перегонкой с водяным паром, а также методом микродиффузии Конуея не дает согласованных результатов. Максим. границей, при которой мясо годится для потребления, является содержание I в кол-ве 60*мг*/100 *г* мяса трески и 35—40 *мг*/100 *г* мяса пресноводных рыб. Определение содержания триметиламина в мясе модифицированным методом Дайера, а также методом микродиффузии не может быть единственным критерием для оценки пригодности трески для питания. Проведено определение содержания индола с применением *п*-диметиламинобензальдегида. Установлено, что оно может служить основанием для оценки свежести рыб. В качестве одного из объективных показателей свежести рыб при санитарном контроле рекомендуется применять простой и быстрый метод Валькевича. K. Bełżeckal

73327. **Оценка качества свежей рыбы. Йенсен** (Fresh fish quality assessment in commercial fish inspection. Jensen Poul), Wold Refrig., 1957, **8**, № 3, 168—172 (англ.)

Обсуждаются преимущества и недостатки органолептич. и объективных методов оценки свежести рыбы. Приведены основные правила органолептич. оценки степени пригодности свежей рыбы для употребления и переработки. С. Елманов

73328. **Определение летучих азотистых оснований методом аэрации. 3. Особые факторы, влияющие на константу скорости извлечения летучих оснований (I). Ковабата** (通氣法による揮發性鹽基定量に關する研究. 第3報. 溜出速度恒數を左右する特殊因子. 其の1. 河端俊治). 日本水產學會誌. Ниппон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1953, **18**, № 10, 83—87 (японск.; рез. англ.)

Исследовано влияние некоторых особых факторов на константу скорости (КС) удаления летучих оснований при продувании воздухом. Установлено, что КС различных органич. и неорганич. соединений аммония одинаковы. Для летучих аминов КС отличаются и меняются в следующем порядке: для метиламинов — КС третичных > (NH_4Cl) > первичных = вторичных; для этиламинов — КС третичных > вторичных > > (NH_4Cl) > первичных. Кол-во летучих оснований в образце не влияет на КС, что подтверждается опытами с р-ром сульфата аммония и экстрактом свежего и испорченного мяса скумбрии. Объем образца заметно влияет на КС. Н. Любошиц

73329. **Применение антибиотиков для сохранения рыбы. Эйнарссон** (Fúkalyf til varnar skemmdum i fiski. Einarsson Hjalti), Aegir, 1956, **49**, № 15, 229—231 (исл.)

Рассмотрены вопросы, связанные с применением хлоромицетина, тетрациклина, окситетрациклина и ауреомицина. Г. Н.

73330. **Ухудшение качества замороженных креветок и его предупреждение. Фокнер, Уотс** (Deteriorative changes in frozen shrimp and their inhibition. Faulkner Marian B., Watts Betty M.), Food Technol., 1955, **9**, № 12, 632——635 (англ.)

Сваренные в воде и замороженные креветки через 3 месяца хранения при —4° изменяются в цвете, вкусе и запахе, через 6—12 месяцев изменяется также их консистенция. Установлено, что изменение цвета и вкусовых достоинств происходит за счет окислительных процессов. Добавление в воду для варки креветок аскорбиновой к-ты, бутилоксианизола или коптильной жидкости задерживает окислительную порчу креветок, и последние хранятся без изменения качества 10 месяцев. В. Гурни

73331. **Меркуриметрическое определение хлоридов в соленой рыбе. Черкесов А. И., Жигалкина**

XUM

Т. С., Мельникова А. С., Тр. Астрахан. техн. ин-та рыбн. пром-сти и х-ва, 1956, вып. 3, 81—84

Проверено применение нового меркуриметрич. индикатора — β-нитрозо-α-нафтола (I) и предложен следующий метод определения хлоридов в соленой рыбе. 2—5 *г* фарша рыбы в колбе на 200 *мл* настаивают 20—30 мин. в 100—150 *мл* дистил. воды, доводят водой до 200 *мл* и фильтруют. 25 *мл* фильтрата титруют 0,1 н. р-ром $Hg(NO_3)_2$ в присутствии I (из расчета $\geqslant$15 *мл* I на 1 *мл* титруемой жидкости) до перехода оранжевой окраски в оранжево-красную.

А. Прогорович

73332. **Электрокопчение и перспективы использования этого способа в рыбной промышленности. Калитина М. И., Калитин А. А., Воскресенский Н. А.,** Рыб. х-во, 1956, № 5, 23—29

Изложен принцип и процесс электрокопчения. Приведены схема цеха электрокопчения Киевского рыбокомбината и электрокоптильного агрегата, разрезы рабочего пространства его камеры, а также предварительные технико-экономич. данные, характеризующие преимущества горячего электрокопчения мелкой рыбы.

В. Долговский

73333. **Получение коптильного дыма и его химический состав. Земба** (Wytwarzanie dymu wędzarniczego i jego skład chemiczny. Ziemba Zenon), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 5, 200—205 (польск.; рез. русск., франц., нем.)

Рассмотрены пригодность разных видов древесины для получения дыма при копчении рыбы и основные желательные и нежелательные его компоненты. Установлено, что в дыме, получаемом при сжигании дуба и бука, содержится ~0,5—3 *г/м³* твердых и жидких компонентов, в том числе 40—160 *мг/м³* не изученных еще свободных оснований. Дым дубовых дров и опилок имеет более кислую р-цию, чем дым от бука, и рыба, копченная в нем, имеет низкое качество. Отмечено, что при прохождении дыма через зону пламени ~$^1/_3$ в-в, входящих в его состав, окисляется и конденсируется.

А. Прогорович

73334. **Приготовление консервов «Сардины балтийские» из салаки с предварительной термической обработкой в сардиносушильных аппаратах. Петелина А. Л.,** Тр. Балтийск. фил. Всес. н.-и. ин-та мор. рыб. х-ва и океаногр., 1955, вып. 1, 108—124

Для определения оптимального режима предварительной термич. обработки салаки методом сушки в потоке горячего воздуха исследованы: тепловой режим камеры сардиносушильного аппарата Гипрорыбпрома; режимы подсушки и пропекания салаки; размеры усушки рыбы при полной загрузке камеры; ф-лы стерилизации консервов; отдельные операции по приготовлению сардин; нормы отходов и потерь; хим. состав сырья, полуфабрикатов и консервов. Установлено, что сардиносушилка Гипрорыбпрома вполне пригодна для предварительной термич. обработки салаки: перепад между наиболее высокой и низкой т-рами в камере не превышает 10°, разница между максим. и миним. усушкой 3%. Рекомендуется оптимальный режим термич. обработки салаки: подсушка при 60—70° 10 мин., проварка при 85—95° 35—40 мин. Потеря влаги рыбой при сушке достигает 22—25%. Принята ф-ла стерилизации консервов «Сардины балтийские» из салаки в прямоугольной банке № 17 весом нетто 160 *г*: (5—15—55—15)/112°.

В. Долговский

73335. **О консервировании крабов без применения химических консервантов. Хеннинг** (Über die Krabbenkonserve ohne chemische Konservierungsmittel. Henning Wolfgang), Fischwaren- und Feinkostind., 1956, 28, № 9, 163 (нем.)

Описаны преимущества нового способа консервирования мяса крабов без применения хим. в-в с сохранением хороших органолептич. свойств и стерильности.

С. Елманов

73336. **Исследования изменения рыбного бульона. I. Бактериальное разложение бульона при высоких температурах. Мак-Лауд, Айдлер, Томпсон** (Studies on the conversion of fish stickwater to solubles. I. The bacterial decomposition of stickwater at high temperatures. MacLeod Robert A., Idler D. R., Thompson W. A. B.), Appl. Microbiol., 1955, 3, № 4, 202—204 (англ.)

Содержание сухих в-в в бульоне, получаемом при переработке вареной рыбы на муку, снижается на 15—20% при выдержке в течение 48 час. при 60°. При повышении т-ры до 82° потери сухих в-в составляют 2,5%. Эти потери возрастают с ростом бактериальной обсемененности и обусловлены жизнедеятельностью спорообразующих термофильных бактерий. Кипячение бульона в течение 5 мин. не уменьшает степень его разложения, автоклавирование 30 мин. при 120° полностью предотвращает разложение бульона.

Е. Леонова

73337. **Изучение способов хранения камобоко (японского рыбного паштета). II. Эффективность действия этилгаллата, галловой кислоты, упаковки в пленки, облучения инфракрасными и ультрафиолетовыми лучами и совместного действия консервантов и облучения. Томияма, Йонэ, Харада** (煉製品の鮮度保持に關する研究. II. Ethyl gallate. Gallic acid, 包裝, 赤外線及び紫外線の効果. 富山哲夫, 米康夫, 原田 悠三), 九州大學農學部學藝雜誌, Кюсю дайгаку ногакубу гакугэй дзасси, Sci. Bull. Fac. Agric. Kyushu Univ., 1957, 16, № 1, 137—144 (японск.; рез. англ.)

Этилгаллат и галловая к-та не увеличивают срока хранения образцов паштета как завернутых, так и незавернутых в целлофан. Образцы в целлофане хранятся 3 дня, незавернутые — 2 дня, пленка предупреждает вторичное заражение микроорганизмами. Паштет, облученный ИК-лучами, хранится 4 дня, без облучения 2 дня. Ежедневное облучение УФ-лучами паштета удлиняло срок хранения до 5 дней, необлучаемые образцы хранились 2 дня. Ежедневно облучаемый УФ-лучами паштет, упакованный в целлофан, покрытый с поверхности 0,02—0,04% этилгаллата, хранится 7 дней. Такой же срок хранятся паштеты, дополнительно облученные ИК-лучами непосредственно после приготовления. Часть I см. РЖХим, 1957, 21499.

В. Гурни

73338. **Гуанин — побочный продукт при переработке рыбы. Скродзкий** (Guanina — jako produkt uboczny ryb. Skrodzki M.), Gospod. rybna, 1955, 7, № 12, 18—19 (польск.)

Изложены два способа получения гуанина из рыбной чешуи. От 1 *т* рыбы получают 3,8 *кг* полуфабриката гуанина. Произ-во гуанина не сложное, не требует дополнительных капиталовложений.

З. Фабинский

73339. **О целесообразности организации сбора двухлистных флешей с целью повышения качества сырья и готового продукта чая. Потарава Д. Т., Гогия В. Т., Новашвили А. М., Чхаидзе Г. И.** (ჩაის ნედლეულისა და მზა პროდუქციის ხარისხის ამაღლების მიზნით ორფოთლიანი დუყების კრეფის ორგანიზაციის მიზანშეწონილების შესახებ. პატარავა დ. ტ., გოგია ვ. თ., იობაშვილი ა. მ., ჩხაიძე გ. ი.), ჩაისა და სუბტროპ. კულტურების სამეცნ. კვლევითი ინტ-ის ბიულ. Бюл. Всес. науч.-исслед. ин-та чая и субтроп. культур, 1956, № 3, 51—62

В условиях опыта урожайность чайной плантации при сборе двухлистных флешей (по сравнению со сбором 2—3-листных флешей) уменьшается в среднем на 19,17%, производительность труда уменьшается на 34,3%, качество полуфабриката и готовой продукции улучшается на 0,2—0,5 титестерского бал-

ла, стоимость 1 *кг* готовой продукции увеличивается на 4 руб. 66 коп.— 5 руб. 64 коп. Целесообразно проведение широкого производственного опыта в более засушливых и суровых районах (восточные районы Западной Грузии, Азербайджан, Краснодарский край), где процент двухлистных флешей в чайном листе значительно больше, чем в листе из более влажных прибрежных районов Западной Грузии, и где сбор двухлистных побегов может дать лучшие результаты. М. Деулина

73340. **Схема производства черного байхового чая.** Харлер (Orthodox black tea manufacture. Harler C. R.), Assam Rev. and Tea News, 1955, **44**, № 5, 313—314, 317—320 (англ.)

Дана сравнительная характеристика схем произ-ва черного байхового чая в Китае, Индии, на о. Цейлон и в Ассаме; кратко описана биохимия чайного произ-ва. В. Гурни

73341. **Исследование кофе и его заменителей. II. Экстракция кофе холодной и горячей водой.** Талер (Untersuchungen an Kaffee und Kaffee-Ersatz. II. Die Extraktion von Kaffee mit kaltem und heißem Wasser. Thaler H.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1957, **53**, № 3, 49—51 (нем.)

Обжаренный кофе содержит 2 группы экстрактивных в-в: одна из них, составляющая $^2/_3$—$^4/_5$ общего кол-ва экстрактивных в-в, растворима в холодной, вторая в горячей воде. Обе группы в-в легко отделимы друг от друга. Часть I см. РЖХим, 1956, 38165. В. Г.

73342. **Приготовление жидких концентратов кофе и чая для продажи через автоматы.** Гринбаум (Manufacturing coffee and tea for automatic merchandising. Greenbaum Frederick R.), Coffee and Tea Inds, 1956, **79**, № 9, 63, 65, 86 (англ.)

Зеленые зерна кофе лучших сортов обжаривают, купажируют, тонко измельчают и экстрагируют горячей водой. Экстракт сгущают, разливают в банки (0,6 и 1,2 *л*) и замораживают. Во избежание разрушения ароматич. и вкусовых в-в концентрат хранят в автоматах при 4°. Оптимальными условиями произ-ва концентрата являются pH 5,2, добавление соответствующего кол-ва фермента, препятствующего выпадению геля (целлюлоза, смолообразные в-ва, пентозаны), и быстрое замораживание. Чайный экстракт получают из листьев чая с о-ва Формозы аналогичным способом. Кол-во сухих в-в в нем ограничивают 10%. Экстракт легко растворяется в холодной и кипящей воде и дает прозрачные настои. В. Гурни

73343. **Микроскопический анализ пищевых продуктов. Сообщение 11. Напитки.** Эссекс, Шелтон (Food microscopy. Beverages. 11. Essex C. D., Shelton J. H.), Food, 1956, **25**, № 302, 428—430 (англ.)

Приводится описание методов микроскопич. анализа какао, кофе и цикория. Сообщение 10 см. РЖХим, 1957, 70553. А. Емельянов

73344. **Проверка метода Хага для определения кофеина в декофеинированном кофе.** Гацци (Controllo del metodo Hag per la determinazione della caffeina nel caffe decaffeinato. Gazzi Vittorio), Boll. lab. chim. provinc., 1955, **6**, № 3, 69—73 (итал.)

Изложен метод, предложенный фирмой «Hag» (Бремен) (M. Coggiola K. Farmaco., **6**, № 7, 1951), основанный на способности кофеина в присутствии минер. к-т образовывать нерастворимый в воде осадок йодойодида кофеина. Проверкой метода установлено, что он вполне пригоден для определения малых кол-в кофеина. Дан обзор методов определения кофеина. А. Марин

73345. **Метод совместного определения коэффициентов переноса тепла и влаги табака.** Максимов Г. А., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 6, 21—33

Разработан метод совместного определения в одной пробе табака теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости и термоградиентного коэффициента. Метод основан на аналитич. решении задачи на нагревание двух тел (стержней ограниченного и полуограниченного), предложенном Лыковым (А. В. Лыков. Теория теплопроводности, Гостехиздат, 1952). Описана конструкция установки, методика определения и способ расчета коэффициентов. При помощи разработанного метода определены коэф. переноса тепла и массы в-ва для табака с влажностью 10—25% при 60°. Изменения значений коэф. незначительно увеличиваются с ростом влажности табака. Численные значения всех исследованных коэф. переноса тепла и массы выше для листового табака, чем для резаного. Метод прост и практически пригоден для исследования капиллярно-пористых тел. Г. Новоселова

73346. **Красящие вещества стручкового перца. 2. Извлечение красящих веществ.** Мостер, Прейтер (Color of capsicum spices. 2. Extraction of color. Moster J. B., Prater A. N.), Food Technol., 1957, **11**, № 3, 146—148 (англ.)

Описание вновь разработанной методики определения красящих в-в стручкового перца. Рекомендуется призводить извлечение красящих в-в 99%-ным изопропанолом при 70° в течение 3 час. Полученный р-р красящих в-в следует хранить в темноте, так как на свету наблюдается быстрое потемнение окраски. Часть 1 см. Food Technol., 1952, **6**, 459. Т. Сабурова

73347. **Экстракция из пищевых продуктов синтетических красителей и их идентификация.** Саэнс-Ласкано-Риус (Extraction et identification des colorants synthétiques incorporés aux aliments. Saenz Lascano Ruiz, M me), Ann. falsific. et fraudes, 1956, **49**, № 571-572, 315—332 (франц.)

Подробное описание схемы колич. анализа методом хроматографии на бумаге 22 синтетич. красителей, употребляемых для подкрашивания различных пищевых продуктов. В. Гурни

73348. **К изучению ванитропа.** Морель (Contribution a l'étude du vanitrope. Maurel A.), Compt. rend. Acad. agric. France, 1956, **42**, № 5, 251—253 (франц.)

В связи с опасностью добавления к продуктам питания в-в, мало изученных со стороны их возможной токсичности, исследован «ванильный сахар», в котором обнаружен ванитроп (этокси-1-окси-2-пропенил-4-бензол). В. П.

73349. **О проницаемости искусственных пленок при упаковке пищевых продуктов.** Чарлтон, Де-Лонг (The role of permeability in food packaging. Charlton F. S., DeLong R. F.), Paper. Film and Foil Converter, 1956, **30**, № 4, 19—24 (англ.)

Рассмотрены различные типы проницаемости пленок (паро-, газо-, жиро- и водопроницаемость), физ.-хим. факторы, влияющие на нее (давление, т-ра, время и относительная влажность), методы определения проницаемости и возможность применения пленок для упаковки различных пищевых продуктов. Библ. 19 назв. В. Гурни

73350. **Упаковка пищевых продуктов для тропических стран.** Вьяр (L'emballage pour les pays chauds. Viard Rene), France outremer, 1957, **34**, № 327, 55, 57 (франц.)

Изложены требования к упаковке пищевых продуктов для тропиков. Описаны основные виды упаковочных материалов, применяемых для этой цели. В. Г.

73351. **Использование искусственных пленок для упаковки пищевых продуктов. Дискуссия по вопросу о безвредности пленок.** Бергер (Kunststoffe in der Lebensmittelverpackung. Diskussion zur Laien-Frage: «Sind Kunststoffe giftig?». Berger Hein-

rich), Kunststoffe, 1957, 47, № 4, 151—152 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В пользу безвредности искусств. пленок, используемых для упаковки пищевых продуктов, говорят следующие факты: 1) пленки являются высокомолекулярными соединениями (мол. в. > 10 000), они нерастворимы в воде и потому физиологически пассивны; 2) все испытания пленок на токсичность дают отрицательные результаты; 3) лица, непосредственно занятые произ-вом пленок (рабочие, химики, инженеры), не подвергаются заболеваниям; 4) эмульгаторы и пластификаторы содержатся в готовых пленках в незначительном кол-ве; в качестве пластификаторов в настоящее время используются только в-ва, применение которых разрешено; 5) пищевое законодательство большинства стран включило «посторонние в-ва» в пищевых продуктах в круг своего надзора.

В. Гурни

73352 С. **Вакуумная соль для посолки масла и сыра** (Vacuum salt for butter and cheese making). Англ. стандарт, BS № 998: 1957 (англ.)

73353 П. **Способ обработки замороженных продуктов термопластичными массами. Дюэкер** (Verfahren zur Behandlung gefrorener Waren mit einer thermoplastischen Masse. Dyekjaer Jens Christian Christensen). Пат. ФРГ, 939419, 23.02.56

Способ состоит в том, что быстрозамороженные продукты (мясо, птицу, рыбу) погружают на несколько секунд в ванну с расплавленным термопластичным полимером, имеющим т. пл. > 100° (полиэтиленом или его сплавами с другими в-вами), или опрыскивают расплавленным полимером. Благодаря большой разнице т-р, на поверхности продуктов мгновенно образуется защитное покрытие. А. Казакова

73354 П. **Растительные и подобные им концентраты и способ их производства. Перек** (Vegetable and like concentrates and method of preparing same. Perech Ramon). Канад. пат. 514760, 19.07.55

Патентуется состав и способ произ-ва сухого легко диспергирующегося продукта растительного происхождения, содержащего в основном обезвоженные экстрактивные в-ва и водорастворимое производное карбоксиметилцеллюлозы. Пример: высушенный овощной сок, содержащий ≥ 2% Na-карбоксиметилцеллюлозы или кофейный концентрат, образующий с водой приятный напиток с ароматом исходного кофейного экстракта, содержащий в основном обезвоженные экстрактивные в-ва кофе и Na-карбоксиметилцеллюлозу. Г. Новоселова

73355 П. **Приготовление искусственного риса. Ямакоси, Удо** (人造米製造方法. 川越永之助,有働一夫 Японск. пат. 1375, 27.02.56

Муку, крахмал, рисовую муку смешивают с водой (50—55°), смесь помещают в аппарат с червячным транспортером и дырчатой пластинкой в конце. В результате трения т-ра массы в аппарате достигает 85—95°, что приводит к ее желатинизации. Масса, проходя через дырчатую пластинку, разрезается и приобретает форму рисовых зерен, которые охлаждают и сушат. Пример. 10 *кг* пшеничной муки смешивают с 5—5,5 *л* воды. При вращении червячного транспортера т-ра поднимается до 85—95°. Отформованную массу охлаждают и сушат. В. Гужавин

73356 П. **Приспособление для отлива легкотекущей массы равными частями. Винклер, Дюннебир** (Vorrichtung zum Gießen von abgemessene Teilmengen leichtfließender Massen. Winkler Richard, Dünnebier Kurt). Пат. ФРГ 942432, 3.05.56

Патентуется приспособление для дозирования в формы жидкой шоколадной или конфетной массы. Вначале масса небольшими насосами накачивается в отсек качающегося валика, откуда затем этими же насосами выталкивается через канал, перекрываемый шибером, в формы, которые подаются цепным транспортером, движение последнего сблокировано с работой насосов и шибера. Т. Ермакова

73357 П. **Трясотранспортер для заполнения форм шоколадом. Хейдельмейер** (Rütteltisch für gefüllte Schokoladenformen. Heidelmeyer Max). Пат. ФРГ 945550, 12.07.56

Патентуется конструкция бесшумного трясотранспортера. Бесшумность работы достигается тем, что края форм зажимаются с обеих сторон эластичными клиновыми ремнями, которые двигаются по роликам. Заполненные шоколадной массой формы, продвигаясь вдоль транспортера, непрерывно встряхиваются. Тряска стола вызывается вибрацией роликов, закрепленных на спец. раме. Т. Ермакова

73358 П. **Неседеющий шоколад. Кросс** (Bloom inhibited chocolate. Cross Sherwood T.) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 510109, 15.02.55

Патентуется состав продукта, содержащего шоколад и в качестве ингибитора поседения смесь неполного эфира высшей жирной к-ты (с ≥ 12 атомами С, напр., стеариновой к-ты) с полиоксиспиртом, напр. гекситом или сорбитом и полиоксиалкиленового неполного эфира высшей жирной к-ты (с ≥ 12 атомами С) с полиоксиспиртом, напр. гекситом или сорбитом. Г. Новоселова

73359 П. **Способ производства заменителя яиц для взбивных мучных кондитерских изделий** (Procédé de production de succédanés d'oeufs pour la préparation de biscuits de Savoie, gâteaux et produits cuits similaires) [Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization]. Франц. пат. 1109840, 2.02.56

Для произ-ва заменителя (З) яиц снятое молоко или казеин подвергают обработке в кислой среде (pH < 7) в-вами, связывающими кальций (напр., фосфатом, гексаметафосфатом, цитратом натрия), и добавляют NaOH, Na_3PO_4 или Na_2CO_3 в смеси с $NaHCO_3$ до pH > 7 при ≤ 60° во избежание денатурации белка. Длительность процесса зависит от т-ры и составляет, напр., для I стадии: при 5° 20 час. и при 45° 1 час; для II стадии: при 45° 2 часа и при 60° 1 час. В конце процесса к продукту добавляют пищевую к-ту (лимонную, фосфорную или соляную до pH 8). Пример. На 1 *кг* обезжиренного молока, сгущенного до 25% сухих в-в, прибавляют 9 *г* Na-гексаметафосфата, подогревают до 60°, добавляют 5 *г* $NaCO_3$ и 5 *г* $NaHCO_3$, а в конце процесса 4,75 *г* лимонной к-ты. Полученный продукт применяют в жидком виде или сушат на распылительной сушилке. Рецептура бисквитного теста с применением З: 1 яйцо, 100 *г* З, воды, сахара и муки по 285 *г*. Применение З снижает расход яиц на 87% против обычной рецептуры взбивных мучных кондитерских изделий. А. Фремель

73360 П. **Синтетическая отдушка для соевого соуса. Эбихара** (醤油用人工香料の製造法. 海老原賢吉). Японск. пат. 5250, 21.08.54

Отдушка состоит из пропиловых эфиров адипиновой и пропионовой к-т (100 : 60 по объему) с добавлением (в вес. ч.): 3-(метилтио)-1-пропанола 10, C_{14}-альдегида 31—64, ванилина 13—20, этилформиата 38—66 и этилацетата 20—33. Э. Т.

73361 П. **Покрытия для посуды, применяемой при кулинарной обработке пищи. Эдгар** (Coating for food containers. Edgar Albert C.) [Wilson & Co., Inc.]. Пат. США 2733152, 31.01.56

Для предотвращения прилипания к внутренней поверхности металлич. посуды при кулинарной обработке продуктов на внутреннюю ее поверхность наносят покрытие, состоящее в основном из неполного слож-

ного эфира многоатомного спирта и ненасыщ. жирной к-ты, содержащей ⩾ 12 атомов С, или неполного сложного эфира такой же к-ты с внутренним эфиром шестиатомного спирта (напр., моноолеат глицерина, моноолеат маннита, моноолеат сорбита, моноолеат маннитана). С. Светов

См. также: Общие вопросы: определение *l*-аскорбиновой к-ты 71980; 24117Бх; устойчивость витамина С 24955Бх. Обнаружение токсина ботулизма 24449Бх. Зерно: хим. состав 24526Бх, 24981Бх, 24982Бх, 24984Бх. Плоды и овощи: помутнение консервов из побегов бамбука 24986Бх. Молоко и молочные продукты: биохимия молока 24988Бх; витамин B_{12} в молоке 24271Бх. Витамин B_6 в молоке 24954Бх. Содержание белков 24666Бх. Поведение ксантиндегидразы при сепарировании и свертывании молока 24242Бх. Свойства сливочного масла 24989Бх. Определение аминокислот в сыре 71982. Мясо и мясные продукты: нежность мышечной ткани 24990Бх. Рыба и рыбные продукты. хим. состав 24604Бх, 24606Бх. Чай 27546Бх. Тара для пищ. продуктов 72877. СВ. мясокомбинатов 72417

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

73362. Тузлукование шкур крупного рогатого скота при повышенной температуре. Большаков А., Зиновьев А., Агульник М., Тиняков Г., Мясная индустрия СССР, 1956, № 6, 18—20

При повышении т-ры тузлукования до 40° увеличивается кол-во NaCl в шкуре, снижается кол-во микробов в тузлуке и шкуре, несколько уменьшается толщина эпидермиса и сосочкового слоя дермы, а сетчатый слой дермы уплотняется. Для проверки влияния т-ры на состояние коллагена было проведено определение т-ры сваривания шкуры после тузлукования при 20 и 40°. Закономерностей отклонения т-ры сваривания при этом не установлено. При многократном использовании тузлука с периодич. добавлением кремнефтористого натрия объем микрофлоры снижается наиболее эффективно при 40°. Таким образом, применение антисептика при тузлуковании шкур при повышенной т-ре позволяет увеличить кратность использования рассола и получать шкуры, годные для длительного хранения. Р. Колчина

73363. Природа взаимодействия хромоксалатных комплексов с коллагеном. Страхов И. П., Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1956, сб. 7, 11—17

Пикелеванное голье выростка дубили р-рами тетраоксалатдиолдихромиата калия (I), катионным хромхлоридом (II) и хромсульфатом (III) и также анионным хромсульфатом (IV). В процессе дубления определялась т-ра сваривания, а к концу дубления — содержание Cr_2O_3 в образцах до и после лежания. Самую низкую т-ру сваривания и наименьшее содержание Cr_2O_3 имели образцы, выдубленные р-ром I. Это объясняется тем, что вследствии крайней устойчивости этих комплексов очень затруднено внутрисферное реагирование голья с ними. Кроме того, при дублении I, в р-ре происходит изменение состава комплекса, свидетельством чего является низкий pH р-ра порядка 4,73—5. Диффузия комплексов I в структуру коллагена протекает так же, как и при дублении обычно применяемыми соединениями хрома. Связывание этих комплексов во времени происходит медленнее, чем II, III и IV. С. Бреслер

73364. Юфтевая кожа хромрастительного дубления. Шамбар, Кастеллю, Жюльен (Cuir en huile de tannage chrome vegetal. Chambard P., Castellu G., Jullien I.), Bull. Assoc. francs, chimistes inds cuir, 1957, **19**, № 1, 11—16 (франц.)

С увеличением содержания Cr_2O_3 в коже ее прочность уменьшается, скорость проникновения таннидов (Т) при растительном додубливании замедляется, но конечное содержание Т при этом не изменяется. При толщине голья выше 5 *мм* для хромового дубления надо брать не менее 2% Cr_2O_3 от веса голья. Кислотность в коже может доходить до pH 3,2—3,3. Ускорение растительного додубливания было достигнуто применением сухого метода дубления при расходе 33—35 *кг* экстракта (50% сухого в-ва) на 100 *кг* хромированной кожи. Нейтр-цию после хромирования доводят до pH 5,5 по всей толщине. Время между нейтр-цией и додубливанием доводят до минимума, причем кожи не промывают. Сокращают также интервалы между растительным дублением, жированием и сушкой. Приведена подробная методика хромового дубления, нейтр-ции и растительного додубливания. И. Этингоф

73365. Влияние синтанов на процесс дубления. Шорт (The influence of syntans on the tanning process. Short W. S.), J. Soc. Leather Trades Chemists, 1956, **40**, № 12, 381—401 (англ.)

Рассмотрено влияние синтанов на процесс дубления на основе их действия на кол. свойства таннидов (Т) и коллагена (на устойчивость и лиофильные свойства мицелл Т, размер частиц Т и величину их электрокинетич. потенциала). Изучено дубление только вспомогательными синтанами, в частности динафтилметандисульфоновой к-той. Рассмотрен новый тип вспомогательных синтанов — амфотерные синтетич. дубители, содержащие аминогруппы вместо сульфогрупп. П. Френкель

73366. Дубление без применения таннидов. Дубление и пропитка кож синтетическими смолами. Ионеску (Tăbăcire fără tanin. Consideratii asupra tăbăcirii şi impregnării pieilor cu răşini' sintetice. Ionescu A.), Rev. chim., 1956, **7**, № 11, 647—653 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены методы дубления кож синтетич. смолами: поликонденсация внутри кожи смол на основе мочевины и формальдегида, метилолмеламина, диметилолтиомочевины; полимеризация внутри кожи виниловых, акриловых или стироловых мономеров, применяемых в виде эмульсии с добавкой эмульгаторов; дубление растворимыми в воде смолами, полученными конденсацией производных изоцианатов и цианамида, полимеризацией винилкарбоновых кислот или сополимеризацией этих кислот со стиролом. Г. Маркус

73367. Крашение кожи со сквозным прокрасом. Касноча (Coloring of leathers on which penetration in desired. Casnocha Joseph A.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1956, **51**, № 10, 520—523 (англ.)

При необходимости сквозного прокрашивания важно снизить сродство красителя (К) к коже. Анионные К (кислотные) обладают способностью хорошо проникать в кожу, что можно объяснить мол. весом К, его кислым характером, соотношением между мол. весом и числом SO_3H-групп или распределением заряженных групп К, а также величиной частиц, образующих дисперсию К. Проникновение К в кожу обратно пропорционально его сродству к ней, которое может быть снижено блокировкой активных групп кожи (напр., в случае хромовой кожи обработкой анионными бесцветными синтанами). Изменение проникновения достигается повышением или понижением pH систе-

XUM

мы, маскировкой хромового комплекса, нейтр-цией электрич. зарядов кожи при обработке вспомогательными в-вами. Проникновение К зависит также от т-ры, механич. движения, конц-ии К и т. п.

М. Люксембург

73368. О сушке кож. Лейстнер (Über das Trocknen von Leder. Leistner H. P.), Leder, 1956, **7**, № 10, 241—244. Diskuss., 244—245 (нем.)

Для правильной равномерной сушки кож необходимо автоматич. регулирование т-ры и относительной влажности воздуха в отдельных зонах сушилки. Рекомендуется нагнетать воздух вентилятором в резервуар, из которого он под давлением подается в сушилку с равномерной скоростью через много отверстий, расположенных под рамами. Такое же устройство должно быть и у отсасывающей установки. Частая перемена направления вдуваемого воздуха обеспечивает более равномерную просушку, сокращение продолжительности процесса и экономию энергии. Для установления оптимальных условий сушки каждого вида кожи получают для различных т-р серию кривых, выражающих зависимость между содержанием влаги в коже и относительной влажностью воздуха. Сконструирован спец. прибор для получения кривых сушки. В сушильной камере находится одна чашка весов с образцом кожи, остальная часть весов находится вне камеры. В камеру последовательно вводят воздух различных т-р и относительной влажности. После установления равновесия кожу взвешивают. Изучив кривые для данного вида кожи, можно установить для нее оптимальные условия сушки.

З. Лебедева

73369. Анализ отработанных преддубильных жидкостей методом распределительной хроматографии на бумаге. Денисова А. А., Легкая пром-сть, 1956, № 12, 38—40

На полоску хроматографич. бумаги наносят по капле исследуемого гидролизата и смеси аминокислот, состав которой соответствует составу белка. Один конец полоски погружают в лодочку с р-рителем (смесь *н*-бутанола, муравьиной к-ты и воды 4 : 1 : 1). Когда р-ритель переместится до конца бумаги, ее вынимают и высушивают. Хроматограммы проявляют 0,1%-ным р-ром нингидрина в насыщ. водой *н*-бутаноле. Расположение разделяемых аминокислот на хроматограмме выражается коэф. скорости движения R_f. Предварительно составляют таблицу значений R_f аминокислотного состава, соответствующего составу исследуемого белка. По этим значениям расшифровывают неизвестный состав в-ва. Метод можно применить для изучения хим. свойств дубителей, анализа красящих в-в, анализа р-ров хромовых солей и т. д.

Р. Колчина

73370. Исследование действия вспомогательных средств в производстве кожи с помощью радиоактивных изотопов. I сообщение. Изучение действия смачивающих, диспергирующих и эмульгирующих средств. Хейден, Плаппер, Зауэрвейн (Untersuchungen über das Verhalten von Lederhilfsmitteln mit Hilfe radioaktiv-markierter Substanzen. I. Mitt. Über die Wirkungsweise von Netz-Dispergier- und Emulgiermitteln. Heyden R., Plapper J., Sauerwein K.), Leder, 1956, 7, № 5, 100—107 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

С помощью радиоактивных изотопов серы, введенных в додецилсульфат (I) и алкилбензолсульфонат (II) была изучена степень поглощения смачивающих (СС), диспергирующих (ДС) и эмульгирующих (ЭС) средств, а также местонахождение их в готовой коже при применении в процессах отмоки, золения, пикелевания, хромирования и дубления. Введение радиоактивных изотопов в СС, ДС и ЭС и измерение радиоактивности этих в-в (с помощью счетчиков Гейгера) в производственных р-рах, полуфабрикате и готовой коже дает возможность составить точный баланс распределения их при всех производственных процессах. I и II употреблялись раздельно при отмоке, золении, пикелевании и дублении, а также в нескольких процессах сразу. Кол-ва анионных вспомогательных средств в готовой коже тем больше, чем позже в процессе обработки они применялись. При применении в щел. процессах (отмоке, золении) эти в-ва связываются с гольем незначительно и содержание их в готовой коже не более 3% от взятого кол-ва. В кислой среде связывание значительно больше. Чем больше дозировка, тем выше содержание в коже. I и II в готовой коже находятся в основном в бахтармяном и почти не имеются в средних слоях.

З. Лебедева

73371. О применении 2,4-диамино-5-метиланизола для крашения меха. Богословский Б. М., Научн.-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, **18**, 98—99

Предложено при крашении меха заменить 2,4-диаминоанизол и 2,4-диаминотолуол 2,4-диамино-5-метиланизолом, в котором как бы совмещаются свойства обоих соединений. Предлагаемый диамин можно легко получить обычным методом кислотного восстановления 2,4-динитро-5-метиланизола. Колористические исследования показали, что 2,4-диамино-5-метиланизол можно применять для крашения меха в светлые тона и для крашения овчины в черный цвет.

Р. Колчина

73372. Производство дубителей в период перехода от шестилетнего плана к перспективному пятилетнему. Степулайтыс (O garbnikach na przełomie dwóch planów. Stepułajtys Artur), Przegl. skórzany, 1956, **11**, № 6, 142—144 (польск.)

Химическая пром-сть продолжает увеличивать выпуск синтетич. дубителей — ротанинов, но уд. вес их в дубящих смесях невелик, поскольку 64% всего выпуска составляет марка BNS, требующая удлиненного цикла дубления. Уд. вес ротанина Р — полноценного дубителя, заменяющего частично квебрахо, составит в 1960 г. 26,3% от всех синтанов. Планируется выпуск новых марок: а) ротанина Т — продукта конденсации фенолкрезолформальдегидных смол с CH_2O и сульфитными щелоками и кислым сернистокислым натрием; дубит медленно, но дает полную кожу и осветляет сока; б) ротанина KW — продукта частичного гидролиза и конденсации лигносульфоновых к-т; обладает наполняющими свойствами для подошвенных и шорно-седельных кож.

М. Люксембург

73373. Получение синтетических дубителей смешанной конденсацией сульфированных и несульфированных компонентов. Рейх (Herstellung synthetischer Gerbstoffe durch Mischkondensation sulfonierter und unsulfonierter Komponenten. Reich G.), Leder, 1956, 7, № 12, 289—297 (нем.)

Рассмотрена совместная (смешанная) конденсация ароматич. сульфокислот (β-нафтолсульфокислот) с CH_2O, фенолом, пирокатехином, диоксидифенилсульфоном и показано технич. значение ее как рационального способа получения синтанов. Только при обработке смеси β-нафтолсульфокислот с CH_2O и фенолом получается истинная конденсация, в остальных двух случаях наряду с конденсацией идет процесс диспергирования, причем при комбинации нафтолсульфокислоты с пирокатехином тем больше, чем выше кол-во пирокатехина в смеси. Для изучения структуры полученных синтанов применяли методы фракционированного высаливания, экстракции р-рителями и ионного обмена. Для отдельных фракций вычислен мол. (эквивалентный) вес в связи с дубящими свойствами.

П. Френкель

73374. Получение растворимой модификации кератина. Берлин А., Кирина К., Кузнецова Л., Мясная индустрия, СССР, 1956, № 6, 48—51

Наличие дисульфидных связей определяет переход кератина в растворимую модификацию — кератеин под действием водн. р-ров Na_2S. Наибольший выход кератеина получают при действии на кератин 10%-ного р-ра Na_2S при 18—20° и модуле ванны 1 : 10. 1—10%-ные р-ры NaOH непригодны для получения кератеина, так как они лишь незначительно разрушают дисульфидные связи и значительно деструктируют макромолекулы белка. Предварительная обработка кератина мочевиной облегчает его переход в растворимую модификацию. Кератеин способен при нормальной т-ре растворяться в 1—3%-ном р-ре щелочей, а при нагревании в 5 *M* р-ре мочевины с образованием вязких р-ров. Кератеин может обратно превращаться в кератин под действием 0,5—1%-ного р-ра H_2O_2 при 20°. Показана пригодность р-ров кератеина для получения пленок, а также эмульгирующих и вспенивающих добавок. Р. Колчина

73375. Освоение усиленных силикатных каучуков в производстве заменителей кожи. Писаренко А. П., Емельянова А. П., Легкая пром-сть, 1957, № 2, 40—42

Показано, что бутадиенстирольные каучуки можно усиливать наполнителями в процессе изготовления каучука, причем получаются светлые смеси. Были получены усиленные каучуки СКС-30-БС и СКС-30А-БС, названные условно силикатными, из которых составляли опытные смеси и сравнивали с контрольной смесью, состоящей из каучука СКС и белой сажи. Опытные монолитная и микропористая резины имели более высокие физ.-мех. показатели, чем контрольные. Несмотря на высокую исходную твердость каучука СКС-30-БС и большую его жесткость вполне возможно дополнительное наполнение смесей каолином. Усиленные силикатные каучуки можно применять в резиновых смесях без термопластикации. Описанный метод значительно упрощает изготовление резиновой смеси, снижает себестоимость готовой продукции, улучшает санитарно-гигиенические условия труда. Р. Колчина

См. также: Химия белков 71801, 71830; 24174Бх. Растительные танниды 24546Бх

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

73376. Новые возможности применения синтетических органических веществ в технике. Фидлер, Бергман (Neue Anwendungsmöglichkeiten synthetischer organischer Substanzen in der Technik. Fiedler H. J., Bergmann W.), Umschau, 1957, **57**, № 4, 117—118 (нем.)

Рассмотрены примеры применения синтетич. органич. в-в для улучшения свойств почвы в дорожном и жилищном строительстве, при сооружении насыпей, туннелей и т. д. Л. Херсонская

73377 П. Оконная замазка для металлических рам (Kitt für die Metallrahmenverglasung) [Beyer & Haase K. G.]. Пат. ФРГ 948904, 6.09.56

Замазка отличается содержанием Al-порошка. К оконной замазке, состоящей из мела и льняного масла (олифы), прибавляется паста, приготовленная следующим образом. Смолу варят с сульфированным штандоилем (полимеризованным маслом), затем (иногда после добавки разбавителя) прибавляют смесь основных пигментов, лучше всего Zn- или Pb-белил, а также Al-порошок. Г. Масленникова

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

73378. Первый европейский конгресс по коррозии в Париже. Бестек (Pierwszy Europejski Kongres Korozji w Paryżu. Biestek Tadeusz), Przegl. techn., 1957, **78**, № 8, 276—277 (польск.)

73379. Коррозия с точки зрения электрохимии. Дёйн (Corrosie als elektrochemisch verschijnsel. Duijn C. van, Jr), Polytechn. tijdschr., 1956, **A11**, № 45-46, 986—993 (гол.)

73380. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Куфстад (Høytemperaturoksydasjon av metaller og legeringer. Kofstad Per), Tekn. ukebl., 1957, **104**, № 12, 225—230 (норв.)

Обзор новых теорий окисления металлов при т-ре > 500°. К. Герцфельд

73381. Влияние окисления на химический состав поверхности жароупорных сплавов. Маламан, Видаль (Influence de l'oxydation sur la composition chimique superficielle des alliages réfractaires. Malamand F., Vidal G.), Rech. aéronaut., 1957, № 56, 47—57 (франц.)

Известные методы изучения высокотемпературного окисления сплавов обычно не учитывают изменения состава поверхности металла, лежащего непосредственно под слоем окислов. Применяя же спектрографич. метод, можно определить хим. состав этой зоны на площади 5 × 5 μ глубиной ~ 10 μ. Электрохимически растворяя указанный слой, определяют далее хим. состав следующего слоя в 10 μ. Таким способом изучено окисление воздухом при т-рах 700—1100° в течение 10—300 час. жароупорных сплавов типа Ni-Cr 80/20 с добавками 2—3% Ti и 0,5—2% Al, используемых для лопаток авиационных турбореактивных двигателей. Для сплавов Nimonic 80 и 95 найдено значительное уменьшение содержания Ni, Al и Cr. Процент Co в сплаве Nimonic 95 не изменяется. У Fe-Cr-Ni-сплавов сильно снижается содержание Mn и Cr, процент Ni остается тем же. Повышение т-ры увеличивает лишь толщину измененного слоя. Так, для 900—1000—1100° толщина слоя составляет 40—90—120 μ. Изменению хим. состава соответствует изменение микротвердости. Практич. ценность метода иллюстрируют примеры некоторых видов термообработки жароупорных сплавов, изменяющих состав поверхностного слоя под окисной пленкой. Т. Шалаева

73382. Упругие материалы для работы при высокой температуре.— (Spring materials for high temperature service.—), Prod. Engng, 1956, **27**, № 8, 186—193 (англ.)

XUM

Рассматриваются механич. свойства упругих материалов (пружинные стали, бериллиевая бронза, фосфористая бронза, монель, инконель и др.). Приводятся данные об относительной релаксации некоторых упругих материалов в зависимости от т-ры. Для работы при высоких т-рах рекомендуется Ni-сплавы. Инконель может работать при т-рах до 343°, а инконель X — до 538°. Показано, что K-монель имеет относительно низкую, но увеличивающуюся со временем релаксацию. Инконель и инконель X имеют тенденцию к стабилизации после 14 дней работы. Приводятся расчетные данные о допустимых напряжениях при кручении; для большинства Ni-сплавов они колеблются от 38 до 48 *кг/мм²*. Рекомендованы расчетные напряжения для Ni-сплавов для различных условий работы. Рассмотрена зависимость механич. свойств Ni-сплавов от условий термич. обработки и приведены ее оптимальные режимы. Для условий, где требуется миним. релаксация, а рабочая т-ра превышает 427°, применяется инконель X (предел прочности разрыву 82—95 *кг/мм²*). Термич. обработка сводится к старению при т-ре 732° в течение 16 час. (после свертывания проволоки в спираль в холодном состоянии). Приводятся также данные об усталостных свойствах, причем усталостная прочность Ni-сплавов при комнатной т-ре значительно ниже, чем у сталей. Дробеструйная обработка для увеличения предела выносливости не является эффективной. Усталостные свойства Ni-сплавов при этом методе обработки могут быть увеличены лишь на ~30%.

А. Вячеславова

73383. Защита молибдена от коррозии при высоких температурах. Харвуд (Protecting melybdenum at high temperatures. Harwood Julius J.), Mater. and Methods, 1956, 44, № 6, 84—89 (англ.)

В связи с окисляемостью Mo при высоких т-рах не удается использовать его высокие механич. свойства в этих условиях. Указывается, что гальванич. Ni-покрытие толщиной 75 μ может обеспечить 500-часовой срок службы Mo при 900°. С повышением т-ры защитная способность Ni быстро падает. Cr-покрытия в отдельных случаях обеспечивали защиту Mo в течение 500 час. при 980° + 200 час. при 1095°. Для турбинных лопаток наилучшие результаты были получены с комбинированным покрытием — Ni-покрытие по Cr. Для защиты листового Mo можно применять плакировку жаростойкости металлами и сплавами. Приводятся составы сплавов, которые, будучи нанесены методом распыления, обеспечивают защиту Mo против окисления на воздухе при 980° в течение ⩾500 час. Наиболее эффектны сплавы Al-Cr-Si и Ni-B. Сплав Al-Cr-Si можно применять до ~1300°, а сплав Ni-B до 1100°. Покрытия из дисилицида Mo дают защиту при еще более высоких т-рах. Приводятся некоторые методы нанесения дисилицида, а также недостатки этого покрытия. Рассматриваются свойства различных керамич. покрытий, а также нескольких сплавов системы Mo-Ni и Mo-Co.

И. Левин

73384. Поведение материалов во фтористом водороде и плавиковой кислоте. Лингнау (Das Verhalten der Werkstoffe gegenüber Fluorwasserstoff und Glußsäure. Lingnau E.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 4, 216—233 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Приведены величины коррозии в HF различных металлах (стали, Ni и его сплавы, Cu и ее сплавы, Ag и его сплавы, Pb, Sn, Al, Mg, Pd,Ti, Zr, Hf) и неметаллич. неорганич. и органич. материалов. Библ. 201 назв.

М. Мельникова

73385. Скорость растворения твердых растворов системы медь — олово в агрессивных средах. Гастев С. С., Крестовников А. Н., Научн. тр. Моск. полигр. ин-та, 1956, сб. 4, 154—164

Изучалась скорость растворения (СР) в 6- и 60%-ных р-рах H_2SO_4 и 10%-ном р-ре HCl при 40—80° 4 сплавов системы Cu — Sn, содержащих 5,5; 8,3; 10,02 и 15,6% Sn. Длительность испытаний в H_2SO_4 составляла 1000 час., а в HCl (к-та) 500 час. В 10%-ном р-ре HCl при 40° поставлены также опыты при доступе и при отсутствии кислорода воздуха. Кроме того, определены значения потенциалов каждого из 4 сплавов как в момент погружения, так и через 0,083; 0,166; 0,5; 1,0; 6,0; 9,0; 12,0; 36,0 и 48,0 час. Испытания показали, что СР бинарных твердых р-ров находится в зависимости от состава сплава и характера среды. В 60%-ном р-ре H_2SO_4 при 80° растворение идет вначале медленно, но после 500 час. испытаний СР резко повышается, при этом кол-во перешедших в р-р компонентов не соответствует их соотношению в сплавах. В разб. 6%-ной H_2SO_4 СР всех испытанных сплавов значительно ниже и мало изменяется с увеличением срока испытаний. В 10%-ной HCl в присутствии кислорода воздуха СР очень высокая и быстро возрастает во времени, особенно сильно это проявляется для сплава, содержащего 15,6% Sn. В той же среде и при той же т-ре, но в отсутствие кислорода воздуха растворение сплавов полностью прекращается. После воздействия агрессивных сред наблюдается уменьшение твердости сплавов, причем с увеличением содержания Sn в сплаве твердость постепенно уменьшается и склонность ее к снижению проявляется в большей степени. СР сплавов зависит также от их микроструктуры. Так, сплав, содержащий 10,02% Sn, образующий более мелкие кристаллы, показал большую СР. Это соответствует также термодинамич. расчетам электрохим. процессов.

З. Орлова

73386. Коррозия, обусловленная нафтеновыми кислотами, в нефтяной промышленности. Дерунгс (Naphthenic acid corrosion — an old enemy of the petroleum industry. Derungs W. A.), Corrosion, 1956, 12, № 12, 41—46 (англ.)

Показано, что подавляющая часть «нафтеновых» к-т (I) состоит из насыщ. циклич. органич. к-т. Скорость коррозии, обусловленная наличием в нефти I, зависит от их конц-ии, т-ры, скорости движения и активности I. Наибольшее влияние оказывает скорость движения. В нефтях, содержащих I, углеродистая сталь стойка при т-рах, не превышающих 220°; в интервале т-р 220—400° глубинный показатель скорости коррозии может достигать 20 *мм/год*. Чугун приблизительно в 15 раз более стоек, нежели сталь. Нирезист нестоек. Сталь с 5% Cr и 0,5 Mo при некоторых условиях значительно более стойка, чем углеродистая сталь. Сталь с 12% Cr не рекомендуется для применения. Сталь 18,8 обладает высокой стойкостью при низких скоростях движения нефти. Во всех условиях высокой стойкостью обладают Al, сплавы на Ni-основе и сталь 18-8-3. Содержание Mo в этой стали можно снизить до 0,5%. Борьба с коррозией, вызываемой I, может вестись также по линии нейтр-ции этих к-т, очистки нефти от них и путем снижения скорости движения коррозионной среды в аппарате.

И. Левин

73387. Исследование агрессивности вод и состава продуктов накипеотложения или коррозии. Самюэль (Recherche sur l'agressivité des eaux et la composition des produits d'incrustation ou de corrosion. Samuel T.), Rev. techn. luxembourg., 1956, 48, № 4, 205—207; Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 35, 49—51 (франц.)

Рассматривая вопросы коррозии и накипеотложения в разводящих водопроводных сетях, автор указывает, что для практич. проверки качества воды до или

XUM

после обработки, помимо визуальных наблюдений, можно использовать данные хим. анализа продуктов отложений на трубах. Содержание $Ca < 3\%$ свидетельствует о коррозии независимо от процента содержания Fe. Отмечается также зависимость активности замедлителей коррозии от скорости движения воды около стенок труб. Т. Шалаева

73388. Проблемы коррозии на энергетических установках с ядерными реакторами. Френд (Corrosion problems in nuclear reactor power stations. Friend W. Z.), Proc. Amer. Power Conf., 1956, **18**, Chicago, Ill., (1956), 613—628 (англ.)

Рассмотрены вопросы коррозионной стойкости конструкционных материалов, применяемых или предложенных для изготовления оборудования ядерных установок, использующих воду в качестве первичного охладителя, и генерации пара. В описанных условиях хорошей стойкостью обладают многие нержавеющие стали, из которых наиболее исследованы хромоникелевые стали марок 304 и 347. Наличие в воде до 3500 *мг/л* H_2 не сказывается на скорости коррозии. В ряде случаев при обработке воды 0,005 *моль/л* LiOH скорость коррозии достигла 10—20 *мг/дм*² в месяц. Большинство нержавеющих сталей, после сенсибилизации их путем нагрева при 670° в течение 2 час., не подвергалось межкристаллитной коррозии в горячей воде. При наличии в воде O_2 усиливается щелевая коррозия металла, если ширина зазора $< 0{,}125$ *мм*, а т-ра воды 260° и выше. При одновременном наличии в воде кислорода и даже небольшого кол-ва хлоридов наблюдается коррозионное растрескивание нержавеющих сталей, особенно если имеются условия для упаривания воды (щели и т. д.). При наличии в горячей воде (260°) O_2, Ni высоконикелевые сплавы корродируют сильнее, чем нержавеющие стали, но в обескислороженной воде (особенно с добавкой H_2) они обладают весьма высокой стойкостью (<5 *мг/дм*² в месяц) при скоростях движения воды вплоть до 9 *м/сек*. Эти сплавы не подвергаются коррозионному растрескиванию под напряжением в присутствии хлоридов и поэтому, очевидно, пригодны для изготовления парогенерирующих теплообменников на ядерных установках. Cu и ее сплавы обычно обладают высокой коррозионной стойкостью в горячей (260°) воде, содержащей O_2. Стойкость сплава CuNi 70/30 значительно повышается при наличии в воде H_2 так же, как и Al-бронз. Исследование коррозии углеродистых и малолегированных сталей в горячей обессоленной воде (260 и 315°, 140 *ати*, скорость 9 *м/сек* и 0,3 *м/мин*) показали, что скорость коррозии этих сталей в воде с pH 7 велика, даже при наличии H_2. Увеличение т-ры с 260 до 340° не вызывало заметного усиления коррозии, а при 400° коррозия усилилась в 5 раз. Повышение pH резко ослабляет коррозию стали. А. Мамет

73389. Борьба с коррозией, вызываемой океанской водой. Джонс (Battle against ocean-water corrosion. Johes Charles, Jr), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 82, 76—79 (англ.)

Приведены результаты 3-летней борьбы с коррозией металлич. сооружений системы заводнения одного нефтяного месторождения путем применения стойких материалов, катодной защиты и замедлителей коррозии (ЗК). Анализ воды показал наибольшее содержание Na, Mg, хлоридов, сульфатов и бикарбонатов при pH воды, равном 7,6, и уд. сопротивлении 19,6 *ом см*. Для нагнетания применялись 4 триплексных насоса, дававшие по 795 *м³/день*, при давл. 70 *атм*. После 5 месяцев работы одной скважины трубы и насос, вынутые из скважины, сильно прокорродировали и покрылись слоем продуктов коррозии. Образец воды из другой скважины содержал до 1% по объему продуктов коррозии. Турбинный насос из скважины питания был полностью графитизирован. В нагнетательных скважинах также имела место коррозия труб. Эти трубы заменялись на новые, покрытые пластмассой. Для осуществления катодной защиты вблизи скважины устанавливались Mg-аноды. Так как начальный ток от этих анодов недостаточен, использовали сварочный генератор. Однако после установки труб, покрытых пластмассами, катодная защита оказалась ненужной. Для борьбы с коррозией в нагнетательных скважинах применялись многие ЗК. Хотя NaOH и гипохлорит Na не дали желаемых результатов, другие ЗК дали хорошие результаты. В. Притула

73390. Атмосферная коррозия металлов при низких температурах. Дычко А. А., Дычко К. А., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 2, 255—263

Проведенные испытания некоторых металлов на коррозию в атмосферных условиях показали, что скорость атмосферной коррозии при т-рах ниже —25° несколько выше, чем при нормальной, но при дальнейшем понижении резко падает и при —45° приближается к нулю. Отмечается, что при низких т-рах влажность имеет высокое значение, но абс. влажность воздуха, насыщ. парами, резко падает, вследствие чего содержание влаги в воздухе становится незначительным, кроме того, исключено выпадение капельно жидкой фазы. При отсутствии воды при низких т-рах воздуха кислород не окисляет Fe. Благоприятное влияние на замедление коррозии при низких т-рах оказывает уменьшение активности агрессивных газов. Взаимодействие окисной пленки с металлом в зависимости от т-ры сказывается в том, что при понижении ее возникают термич. напряжения вследствие разности коэф. линейного расширения. При достаточной прочности пленки максимально растягивающие напряжения достигаются на некотором расстоянии от поверхности пленки и приводят к возникновению трещин в переходном слое или в самом металле, которые стремятся углубиться в металл. Показано, что коррозия образца, начавшаяся зимой, в летних условиях сильно возрастает, в то время как образец, коррозионный процесс которого начался летом, в условиях низких т-р может повышать свою коррозионную стойкость. Приводится объяснение этого явления с электрохим. точки зрения. Р. Салем

73391. Электрические установки и установочные материалы для тропиков. Бертен-Рулло (De tropenuitvoering van elektrische installaties en materiaal. Bertin-Roulleau J.), Bedrijf en techn., 1957, **12**, № 274, 148—152 (гол.)

Описаны мероприятия для защиты металлич. деталей электрич. аппаратов и машин в условиях повышенных влажности и т-ры. К. Герцфельд

73392. Испытания и коррозия свинцовых с тонким оловянным покрытием капсюлей винных бутылок. Шикорр, Бергнер (Über die Prüfung und die Korrosion von Weinflaschenkapseln aus dünnverzinntem Blei («Stanniol — Kapseln»). Schikorr G., Bergner K. G.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, **8**, № 1, 1—6 (нем.; рез. англ., франц.)

Испытание на коррозию свинцовых, покрытых тонким слоем Sn капсюлей (К) винных бутылок, показало, что возможно попадание Pb в вино. При этом было установлено: толщина Sn-покрытия на новых К неодинакова; при толщине слоя Sn от 2 μ и выше К не корродирует; наличие пор в Sn-слое; в белом вине Sn анодно по отношению к Pb. Однако с течением времени потенциал Sn облагораживается и после 3 суток испытания значение потенциала Sn-покрытия (толщина слоя 0,5 μ) сравнивается с потенциалом Pb. Установлено также, что свободный доступ воздуха, прокисание вина, наличие уксусной к-ты

XUM

и тому подобные факторы ускоряют коррозию К. В прокисшем до CH_3COOH вине катодом является не Pb, а Sn. При испытаниях в 1%-ной CH_3COOH с подачей в реакционный сосуд влажного содержащего CO_2 воздуха К после 8 суток был полностью разрушен межкристаллитной коррозией. Ф. Сломянская

73393. **Проблема коррозии на химических заводах. 1. Выбор конструкционных материалов. Химсуэрт, Хайнс** (Corrosion problems in chemical factories — 1. Choice of constructional materials. Himsworth F. R., Hines J. G.), Chem. Age, 1957, 77, № 1962, 285—286, 289 (англ.)

Обзор по вопросам коррозии наружной поверхности аппаратуры, выбора материалов для изготовления аппаратуры, привильного подхода к коррозионным испытаниям, стоимости изготовления аппаратуры и конструкционных материалов на железной основе. И. Левин

73394. **Новое в области металлических конструкционных материалов, применяемых в химической промышленности. Инглис** (Recent advances in metallic materials of construction for use in the chemical industry. Inglis N. P.), Chemistry and Industry, 1957, № 7, 180—189 (англ.)

Обзор. Описаны кислотостойкие стали (резкое относительное увеличение произ-ва сталей 18-8 Ti и сокращение произ-ва сталей 18-8 Nb в США, произ-во сталей с очень низким содержанием С, σ-фаза в сталях, заменители сталей типа 18-8, произ-во высокопрочной стали 17/7 PH, жаропрочные сплавы), Cu и Cu-сплавы (причины быстрого разъедания трубок протекающей в них водой, развитие процессов сварки, новые сплавы — заменители сплава 70% Cr = 30% Ni, Al-бронза, обладающая очень высокой стойкостью в кипящем, даже аэрированном, р-ре H_2SO_4), Al и Al-сплавы (сварка, технологич. вопросы), Ti и его сплавы (коррозионная стойкость в различных средах, некоторые возможности применения). И. Левин

73395. **Коррозия титана и сплавов титана. Рюдигер, Фишер, Кнорр** (Zur Korrosion von Titan und Titanlegierungen. Rüdiger Otto, Fischer Wolfgang R., Knorr Willy), Z. Metallkunde, 1956, 47, № 8, 599—604 (нем.; рез. англ.)

Приведены данные по коррозионной стойкости (КС) Ti и результаты электронографич. исследований состава пленки (П), образующейся на Ti в различных средах. Обсуждается механизм образования и растворения П. Определен ход кривых потенциал — время для активированного Ti в 0,01 н. NaCl, дистил. воде (I), насыщ. воздухом; I, насыщ. азотом; в прокипяченной I, не содержащей кислорода, в сухих и влажных азоте и воздухе и установлено, что пассивация Ti зависит от присутствия воды. Путем снятия кривых плотность тока — потенциал в 0,1 н. H_2SO_4, содержащей добавки 0,2 н. или 0,01 н. HF, установлено, что потенциал пассивации Ti равен −0,6 *в*, а потенциал активации −0,4 *в*. Наличием отрицательных потенциалов пассивации и активации авторы объясняют легкую пассивируемость Ti и его хорошую КС. При изучении изменения с течением времени потенциала Ti, предварительно пассивированного в воде, в 2%-ном р-ре HCl была обнаружена повторная пассивация. П, образовавшаяся при повторной пассивации, не разрушается при нагревании р-ра до 100°, в то время как первичная П, образовавшаяся в I, растворяется при 40°. Электронографич. исследование составов первичной и вторичной П показало, что в то время как во вторичной П содержатся одновременно с TiH_2 еще другие соединения Ti, очевидно TiO, первичная П состоит только из TiH_2. В результате проведенных испытаний установлено влияние легирующих добавок на КС Ti. Существенное повышение КС против H_2SO_4, HCl и H_3PO_4 наблюдается при легировании Mo; сплав Ti, содержащей 30% Mo, обладает в H_2SO_4, HCl и H_3PO_4 лучшей КС, чем хастеллой С. М. Кристаль

73396. **Тантал и ниобий в химической промышленности. Самсонов Г. В., Константинов В. И.,** Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 5, 517—522

Приведены характеристики основных свойств Ta и Nb и их сплавов и указаны области применения этих материалов в антикоррозионной технике. Я. Лапин

73397. **Химическая стойкость алюминия высокой чистоты. Нахтигалль** (Zur chemischen Beständigkeit von Reinstaluminium. Nachtigall E.), Aluminium Ranshofen Mitt., 1956, 4, № 2, 48—50 (нем.)

На основании сравнительных данных по коррозионной стойкости (КС) Al высокой чистоты (АВЧ), обычного первичного Al (ПА) и Al-сплавов в дистил. воде при т-ре кипения, в 5 и 10%-ной HCl (к-та) и 5- и 10%-ном р-ре NaOH при 20° установлено, что более высокой КС в этих условиях обладает АВЧ. 27-дневные испытания АВЧ, содержащего 99,996% Al, и сплава АВЧ с 0,5% Mg, а также ПА, содержащего 99,7 и 99,3% Al, и сплавов AlMn, AlMg 3, AlMgSi, AlSi (литье) в дистил. воде при 230° и давл. 27,5 *атм*, показали, что образцы ПА, а также AlMn, AlMg 3, AlMgSi и др., не содержащих тяжелых металлов, дали небольшое увеличение веса без изменения механич. свойств. Образцы АВЧ и сплава Al-Mg высокой чистоты после тех же испытаний перешли в $Al(OH)_3$. Разрушение наблюдалось не только в воде, но и в паровой фазе. Установлено, что во всех случаях при воздействии на образцы АВЧ дистил. воды при т-ре > 100° происходит образование $Al(OH)_3$ по границам зерен и наблюдается увеличение размеров образцов. Большее увеличение размеров образцов наблюдается у деформируемых сплавов после мягкого отжига и меньшее у холоднодеформированных и литых сплавов. Склонность АВЧ к межкристаллитному разрушению незначительно уменьшается при добавке Mg. Добавки Si и Fe к АВЧ, а также $K_2Cr_2O_7$ к воде ускоряют разрушение металла. М. Кристаль

73398. **Достижения в области металлизации в вакууме. Уэйл** (Recent developments in vacuum metal coating. Weil F. C.), Austral. Plastics, 1956, 12, № 131, 7, 9, 11, 13—15 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 17864.

73399. **Направление развития техники металлизации распылением для защиты от коррозии. Стантон** (The trend of protective metal spraying practice. Stanton W. E.), Corros. Technol., 1956, 3, № 10, 311—313 (англ.)

Приводятся данные о современном состоянии техники металлизации распылением в Англии. Дана общая характеристика применяемых установок (У) для металлизации, У для дробеструйной обработки, приведены данные по конструктивным особенностям У и указано на возможность подвергать металлизации распылением детали любого размера и любой формы. Я. Лапин

73400. **Опыт защиты конструкционной стали покрытиями, наносимыми методом распыления. Баллард** (Practical experience of protection by sprayed metal coatings — I. Ballard W. E.), Chemistry and Industry, 1955, № 50, 1606—1611 (англ.)

Установлено, что Zn- и Al-покрытия, нанесенные методом распыления, эффективно защищают сталь от коррозии, в особенности в комбинации с одним или двумя слоями краски. Толщина металлизационных покрытий, получаемых указанным путем, ~ 75—125 μ с увеличением ее до 250 μ в условиях повышенной агрессивности. Указывается, что установленная в Париже стальная конструкция, покрытая в 1922 г. слоем

Zn толщиной ~ 100 μ, в 1954 г. находилась в хорошем состоянии, хотя на отдельных участках поверхности покрытие полностью разрушилось. По другим данным, срок службы неокрашенных Zn- или Al-покрытий толщиной ~ 100 μ в промышленной атмосфере составляет 5—10 лет. Более эффективным является металлизация с последующей окраской. Е. Зарецкий

73401. **Защита металлических деталей электротехнических изделий от коррозии посредством гальванических металлических покрытий, в частности, в тропических условиях. Бильфингер** (Klimaschutz durch genormte galvanische Metallüberzüge unter besonderer Berücksichtigung des metallischen Tropenschutzes für elekctrotechnischen Erzeugnisse. Bilfinger R.), Dtsch. Elektrotechn., 1957, **11**, № 3, 116—123, 130 (нем.; рез. англ., русск.)

Рассматриваются вопросы электрохим, коррозии металлов в зависимости от природы и толщины гальванич. покрытий, т-ры, влажности и загрязненности атмосферы. Приводится классификация тропич. коррозионных условий и соответствующих защитных и защитно-декоративных металлич. покрытий. Рассматривается коррозионное поведение покрытий на Zn, Cd, Ni, Cr, Sn, Pb, Ag и оксидированного Al и его сплавов. З. Соловьева

73402. **Химическое никелирование. Эйткен** (The deposition of nickel by chemical reduction. Aitken A. McL.), Metal Finish. J., 1956, **2**, № 20, 269—273, 277—278. Discuss. 278—281, 284 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 17868.

73403. **Азотирование серого чугуна с целью повышения его износостойкости. Копьев М. И.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 306—315

Рассмотрена сущность процесса азотирования стали и чугуна (Ч) и описаны опыты по азотированию 4 различных отливок Ч, отличающихся друг от друга по структуре и механич. свойствам. Образцы азотировались в стальном муфеле, вставленном в трубчатую электрич. печь типа Т 50/600. Опыты продолжительностью 48—50 час. вызывали повышенную хрупкость Ч. Поэтому перешли к кратковременному азотированию продолжительностью: 30, 60, 90 и 120 мин. Т-ра азотирования 600—650°. Степень диссоциации аммиака 10—55%. После азотирования производились испытания на прочность, микроскопич. исследование насыщ. азотом слоя и определение его толщины и твердости, а также испытания на износостойкость. Испытания показали, что прочность всех отливок Ч после кратковременного азотирования не изменилась; полученный поверхностный насыщ. азотом слой толщиной ~ 125 μ значительно увеличивает твердость и износостойкость, обеспечивает хорошую приработку азотированной поверхности к неазотированной; для азотирования должны употребляться Ч высокого качества перлитной структуры со средним и мелким графитом. Отмечается, что азотированию могут подвергаться и легированные и нелегированные серые Ч. А. Тумовский

73404. **История, основы и применение фосфатирования. Бархарт** (Geschichte, Grundlagen und Anwendung der Phosphatierung. Borchert O.), Fertigungstechnik, 1957, **7**, № 4, 146—152 (нем.)

Обзор по технологии фосфатирования и данные по химизму процесса. Ф. Сломянская

73405. **Холодное струйное фосфатирование. Гурков Е. А.**, Технол. трансп. машиностроения, 1957, № 2, 37—43

Рекомендуется ускоренное холодное фосфатирование (Ф) методом распыления вместо щел. и кислого оксидирования, горячего Ф и бондеризации. Способ является более быстрым и экономичным. Фосфатное покрытие обладает большой механич. прочностью и высокой адгезией. Р-р состава (в *г/л*): ZnO 23—25, H_3PO_4 27—29, HNO_3 30—35, NaClO 0,3—0,5, $NaNO_2$ 1,0—1,2; общая кислотность 50—60 точек; pH 2,4—2,7; разбрызгивается при 26—30° из форсунок Картинга под давл. 1—3 *ати* в спец. камере. Расстояние от форсунок до поверхности изделий 400 *мм*, время Ф 3—5 мин. После Ф следует пассивация в р-ре $K_2Cr_2O_7$ 0,2—0,5 *г/л* при 70—80° в течение 1—1,5 мин. и сушка горячим воздухом без предварительной промывки. Подробно описываются методы приготовления, контроль и корректирование р-ров для Ф. Н. Михайлов

73406. **Противокоррозионное покрытие травильных ванн с полиизобутиленовым подслоем. Винарский В. Л.**, Сталь, 1957, № 3, 272—273 (рез. англ., франц., нем.)

При защите травильных ванн силикатными футеровками применяют обычно подслой из резины. Гуммированные ванны работают хорошо, но процесс вулканизации резины связан с трудностями, и не всегда удается гуммировать борты ванны и штуцера. Замена резины подслоем из полиизобутилена толщиной 3 *мм* устраняет эти трудности и обходится дешевле. Полиизобутилен приклеивается к поверхности металла при помощи клея № 88. Футеровку кислотоупорным штучным материалом можно делать в 2 слоя: нижний слой плитками и верхний кирпичом. Для предохранения футеровки от ударов ее следует защищать деревянной обшивкой. Наружную поверхность кожуха ванны рекомендуется окрасить перхлорвиниловым лаком (один слой грунта ХСГ-26 и два слоя лака ХСЛ). Т. Фабрикант

73407. **Защита транспортных резервуаров покрытиями на основе неопрена. Лаберби** (Protection des cuves de transport à l'aide de revêtements à base de néoprène. Laberbis G. de), Corros. et anticorros., 1957, **5**, № 1, 25—26 (франц.)

Описывается опыт 2 американских компаний по защите от коррозии цистерн и резервуаров для перевозки щелочей и к-т. С 1943 г. у 450 ж.-д. цистерн для перевозки 50- и 73%-ного NaOH с т-рой 60—120° внешняя и внутренняя поверхности защищены неопреновым латексом. Такая защита служит > 10 лет у резервуаров высотой 14 *м* и диам. 9—32 *м* для хранения 50%-ного NaOH. В 73%-ном NaOH при 121° неопреновое покрытие служит 3,5 года. Наружное покрытие на центральной части вокруг колпака толщиной 0,17—0,20 *мм* у 100 автоцистерн служит ~ 3 лет. Покрытия наносятся по опескоструенной поверхности. Вначале производится грунтовка в 2 слоя на основе хлорированного каучука, а затем наносится 12—14 слоев неопренового латекса (общая толщина 0,5 *мм*) с интервалом 1 час; всего требуется 72 часа. Таким методом защищены 1500 цистерн и 100 резервуаров для хранения NaOH. Неопреновое покрытие служит в 12 раз дольше кислотоустойчивых красок при защите им цистерн для перевозки к-т. Т. Шалаева

73408. **Борьба с коррозией. Марти** (Lutte contre la corrosion. Marty A.), Ind. franç.-achats et entret. matér. industr., 1957, **6**, № 59, 17, 19, 21, 22 (франц.)

Рассматриваются вопросы окраски металлич. изделий и отмечается необходимость тщательной подготовки поверхности. Е. Ляхович

73409. **О противогрибковых добавках в красках. Мур** (Ueber pilzwidrige Zusätze in Anstrichstoffen. Muhr A. C.), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 5, 114—115 (нем.)

Описание свойств некоторых в-в, применяемых в качестве противогрибковых добавок. Отмечается эффективность применения таких соединений, как фенил-8-оксихинолят Hg и алкильных соединений Sn, в частности соединений, содержащих 3 алкильные группы. М. Кристаль

ХИМ

73410. Металлический свинец в качестве пигмента для защитных морских красок. Серридж (Metallic lead-protective marine paints. An evaluative discussion. Surridge J. R.), Corros. Technol., 1957, **4**, № 2, 69, 74 (англ.)

Указывается, что для окраски морских судов и сооружений широко применяются грунтовки, содержащие ⩾ 40% металлич. Pb на масляной основе. Практич. преимущества их перед красками с Pb_3O_4 — скорость высыхания, отсутствие оседания твердых частиц, легкость нанесения. В последнее время начали применять краски с содержанием Pb в сухой пленке до 97%. Они особенно хороши для окраски подводной части и других относительно недоступных частей судна. При сильной хим. коррозии рекомендуется применять более стойкое вяжущее, напр. хлорированный каучук или эпоксидную смолу. При этом, однако, необходима тщательная подготовка поверхности. В противном случае лучше применять масляный или масляно-смоляной праймер с последующим нанесением химически стойкого лака. Т. Фабрикант

73411. Основания полукоксовой смолы — эффективный замедлитель коррозии стали в кислых растворах. Курындин К. С., Никонова Е. А., Лившиц И. С., Егоров А. М., Егорова А. Б., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 3, 57—62

Изучено тормозящее коррозию действие оснований полукоксовой смолы битуминозных углей Кузбасса. Основания извлекались из керосиновых фракций полукоксовой смолы 10- и 20%-ной H_2SO_4, кислотная вытяжка обрабатывалась бензолом и разлагалась р-ром NaOH; всплывающие основания отделялись. Оптимальная доза оснований 0,5% к весу к-ты. Скорость коррозии (СК) стали при 18—22° снижается в 10%-ной H_2SO_4 в 5—10 раз, а в 20%-ной в 50—80 раз. Добавка к H_2SO_4 небольших кол-в NaCl или HCl (к-та) резко усиливает эффективность оснований. СК стали в 10%-ной H_2SO_4 уменьшается в 100 раз, а в 20%-ной СК не превышает 0,07—0,10 *г/м²час.* Основания, растворенные в H_2SO_4, длительное время сохраняют свои свойства при т-рах до 95—98°. 20%-ная H_2SO_4 с добавкой основания и иона Cl^- при 95±5° через 1—5 мин. (в зависимости от сорта стали) снимает окалину не менее быстро, чем с присадкой ЧМ. Н. Михайлов

73412. Исследование неорганических замедлителей коррозии для борьбы с разрушением трубопроводов. Каменецкая (Badania nad zastosowaniem inhibitorów nieorganicznych przeciw korozji gazociągów. Kamieniecka Z.), Koks, smoła, gaz, 1956, **1**, № 4, Biul. Inst. chemicznej przeróbki węgla, 15—16 (польск.)

Практически установлено, что 5- и 10%-ные р-ры K_2CrO_4 (I) оказывают лучшее защитное действие, чем р-ры $K_2Cr_2O_7$. При перемешивании р-ра, а также при т-ре ~74°, эффективность I усиливается. Р-ры I меньшей конц-ии не только не оказывают защитного действия, но вызывают очаги местной коррозии. Исследованием кривых изменения потенциала Fe во времени и измерением поляризации установлено, что замедлители коррозии заметно усиливают поляризацию; чем эффективнее замедляющее действие в-ва, тем больше наклон поляризационной кривой. В. Левинсон

73413. Защита от почвенной коррозии кабелей и трубопроводов. Берг (Corrosie — beveiliging van in de aarde gelegde kabels en leidingen. Bergh Jan van den), Polytechn. tijdschr., 1957, **A12**, № 5-6, 118—121 (гол.)

Описаны методы электрич. защиты оболочек кабелей и труб от коррозии блуждающими токами. К. Герцфельд

73414. Графитовые аноды для катодной защиты кабеля в каналах. Эрс (The use of graphite as duct anodes. Ayres A. L.), Corrosion, 1957, **13**, № 2, 38—40 (англ.)

Отмечается, что преимуществом системы катодной защиты кабелей с анодами, расположенными в каналах, является отсутствие опасного влияния защитного тока на соседние сооружения. Применявшиеся ранее аноды из Pb не оправдали себя в эксплуатационных условиях. Для обеспечения длительной работы аноды стали делать из графита. Такие аноды имели диам. 51 *мм* и длину 457 *мм*. Прочность коллекторного провода обеспечивала безопасность при протаскивании анода в каналах. Другие графитовые аноды при том же диаметре имели длину 305 *мм*, что позволяло легче протаскивать их в каналах, имевших изгибы. Для защиты подземного телефонного кабеля, уложенного в каналах, в одном городе были применены аноды, сделанные из оболочки Pb-Sb-сплава. Оболочка имела внутренний диам. 51 *мм* и длину 407 *мм*. Через оболочку проходила тяга, а зазоры между ними были заполнены асфальтовой массой. Измерения потенциалов в системе катодной защиты, использующей такие аноды, показали, что потенциалы находились в пределах от −0,15 до −0,50 *в*. При этом было установлено, что ток, необходимый для защиты, уменьшался во времени. В. Притула

73415. Катодная защита от почвенной коррозии гальванических анодов. II. Маркович, Дуги, Севдич (Über den kathodischen Korrosionsschutz im Boden auf galvanischem Wege II. Markovic T., Dugi Z., Sevdic D.), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 12, 705—708 (нем.; рез. англ., франц.)

Испытания образцов Fe, получивших катодную защиту, при помощи Zn- или Mg-анодов, в почвах, избыточно насыщ. водой, и в почвах, имевших 20% влажности, показали, что коррозия защищенных образцов уменьшилась в почвах, которые были насыщ. водой, по сравнению с незащищенными образцами. На основании проведенных исследований автор считает, что можно получить качеств. данные об эффективности катодной защиты от коррозии в зависимости от отношения «почвенная влага : почвенный воздух», которое определяет агрессивность грунта. Результаты исследований могут быть также использованы для построения общей диаграммы кинетики коррозии для металла, подлежащего катодной защите. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 36508. В. Притула

73416. О понижающем коэффициенте кабеля и его изменениях, вызываемых коррозией. Шмид (Über den Kabelreduktionsfaktor und seine Veränderung durch Korrosion. Schmid H.), Elektrotechnik und Maschinenbau, 1957, **74**, № 4, 76—79 (нем.)

Для определения влияния разрушения кабеля на величину понижающего коэф. было проведено искусств. разрушение кабеля в H_2SO_4 с одновременным измерением понижающего коэф. Приводятся графики изменения понижающего коэф. при различных величинах разрушения кабеля. В связи с тем, что разрушение кабеля оказывает большое влияние на понижающий коэф., рекомендуется улучшение изоляции кабеля применением полихлорвинила и политеновой изоляции. В. Притула

73417. Протекторная защита от коррозии. Сигэно (流電陽極による電氣防食法. 重野隼太), 金屬表面技術, Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 1, 25—30 (японск.)

Принципы электрохим. коррозии и основы теории протекторной защиты. Приведены хим. состав, физ. свойства, а также технико-экономич. показатели для протекторов из Zn, Al, Al-Zn- и Mg-Al-Zn-сплавов. Описаны методы контактирования, наиболее рациональные конфигурации протекторов и способы их монтажа. А. Шрейдер

XUM

73418. Коррозионные испытания. Везер (Korrosionsprüfungen. Waeser Bruno), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 8, 530—534 (нем.)

Обзор. Описаны методы коррозионных испытаний металлов и металлич. покрытий, а также методы определения толщины, пористости и адгезии покрытий с основным металлом. М. Кристаль

73419. Исследования черных металлов для ядерных реакторов. I. Изучение коррозии под напряжением и коррозии без нагрузки в растворах уранила. Хасэгава (原子炉用鉄鋼材料に關する研究. I. ウラニール鹽溶液における各種材料の靜的および應力腐蝕。長谷川正), 鉄と鋼, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1957, **43**, № 3, 316—317 (японск.)

Образцы испытывались в спец. аппарате с холодильником при повышенной т-ре и в условиях перемешивания коррозионной среды. Нагружение образцов создавалось с помощью рычага и тяги. Исследовались Cr-Mo-, Cr-, аустенитные Cr-Ni- и Cr-Ni-Mo-стали и Cr-Ni-Fe-Cu-сплав при 80° в р-рах солей UO_2 1—3 н. конц-ии. А. Шрейдер

73420. Коррозионные испытания с помощью аэрозолей. Новая камера для коррозионных испытаний. Хесс (Korrosionsprüfung mit Hilfe von Aerosolen. Beschreibung einer neuen Korrosionsprüfkammer. Hess W.), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 3, 101—104 (нем.)

Обычно при испытании материалов во влажной камере образцы обрызгиваются коррозионным р-ром при помощи пульверизатора. С целью получения тумана из частиц одинакового диаметра применяются аэрозоли (А) с диаметром частиц 1—25 μ (при диаметре частиц <1 μ А не смачивают поверхность, >25—30 μ — сильно увлажняют и быстро осаждаются на поверхности). В описываемой новой камере для коррозионных исследований существенной частью является аппарат, состоящий из вращающейся тарелки, которая всасывает агрессивный р-р и распыляет его на решетку. Решетка пропускает мелкие частицы А 1÷25 μ и удерживает капли бо́льшего размера. Частицы поступают в верхнюю часть аппарата, где центрифугируются и направляются во влажную камеру гибким шлангом. Камера изготовлена из плексигласа и позволяет отводить конденсат. Она установлена на деревянной раме, которую можно передвигать. Предусмотрено автоматич. управление. Методы исследований с помощью А особенно эффективны при испытании гальванич. и лакокрасочных покрытий. С помощью А можно воспроизвести почти атмосферные условия. Наряду с электролитами возможно превращать в туман эмульсии и подмешивать различные газы. Приведены примеры испытания во влажной камере с применением А. Р. Салем

73421. Коррозионные измерения путем определения электрического сопротивления с помощью переменного тока. Денман (Electrical resistance corrosion measurements employing alternating current. Denman W. L.), Corrosion, 1957, **13**, № 1, 59—65. Discuss., 65—66 (англ.)

При измерении электрич. сопротивления металлич. образцов, подвергающихся коррозионному испытанию, путем пропускания через образец постоянного тока определенной силы и определения падения напряжения, возможны ошибки в связи с тем, что биметаллич. соединения проводов работают как термопары и тем, что часть постоянного тока может проходить через электролит и вызывать дополнительную коррозию образца. Описана новая схема, в которой для измерения электросопротивления применяется переменный ток. Образующееся на образцах падение напряжения усиливается и измеряется. В связи с уменьшением сечения образца в процессе коррозии это падение напряжения постепенно увеличивается. Размер коррозии пропорционален изменению падения напряжения. Показано, что этот метод можно применять при коррозионных испытаниях в дистил. воде при комнатной т-ре, в замкнутой системе циркулирующей водопроводной воды при т-ре выше 75° и в линии обратного конденсата. Такие испытания можно производить непосредственно в производственных условиях для непрерывного изучения некоторых процессов. И. Левин

73422. Ускоренные коррозионные испытания цинковых пассивированных покрытий на стали. Бестек (Przyśpieszone badania odporności korozyjnej pasywowanych chemicznie elektrolitycznych powłok cynkowych na stali. Biestek Tadeusz), Prace Inst. mech., 1957, 6, № 19, 39—54 (польск.; рез. русск., англ.)

Проведены сравнительные испытания (пятью различными методами) коррозионной стойкости пассивированных и непассивированных Zn-покрытий. Установлено, что пассивация увеличивает коррозионную стойкость покрытий в несколько раз. Наилучшие результаты получены при пассивации р-рами CrO_3 + + HCl и $H_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7$. Из резюме автора

73423 Д. Коррозионно-усталостная прочность алюминиевых сплавов. Кудинов С. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1957

73424 П. Фосфатирование листовой кремнистой стали, покрытой тонкой силикатной пленкой. Карпентер, Гекк (表面にシリカの薄膜を有する珪素鋼鈑材料に燐酸被膜を生成せしむる方法. カーペンター・ヴイクター・ウイリアム, ヘツク・ジヨセフ・エメリー). ゼ・アルムコ・インターナショナル・コーポレーション, The Armco International Corp.]. Японск. пат. 7458, 15.11.54

Способ состоит в том, что водн. р-р фосфорной к-ты с конц-ией H_3PO_4 от 7 до 50% (по весу), содержащий 2—10% свободной HF, наносится ровным слоем на листовую кремнистую сталь (сталь не должна подвергаться предварительной обработке к-той). Затем эта сталь прокаливается в печи при т-ре 315—870°. З. Завьялов

73425 П. Состав, тормозящий коррозию, и метод его применения. Хатч (Corrosion inhibiting composition and method of using same. Hatch George B.) [Calgon, Inc.]. Пат. США 2742369, 17.04.56

Предложен метод защиты от коррозии черных металлов и Cu-сплавов при контакте и омывании их водой, агрессивной по отношению к обоим этим материалам, вследствие недостаточности конц-ий Ca^{2+} и Co_3^{2-} для образования защитной карбонатной пленки на поверхности металла. Метод заключается в добавке к воде смеси замедлителей коррозии (ЗК): а) полифосфатов щел. или поливалентных металлов; б) тиола типа тиазолов, оксазолов и имидазолов (напр., 2-меркаптобензотиазол, 2-меркаптобензоксазол, 2-меркаптотиоазол, 2-меркаптобензимидазол) и в) водорастворимого соединения Zn (сульфат, хлорид, нитрат, ацетат и окись Zn). Дозировка полифосфата составляет от 0,1 *мг/л* до кол-ва, не более чем в 2 раза превышающего стехиометрич. отношение содержания Ca в воде; соотношение кол-ва Zn-соли (в пересчете на Zn) и дозы фосфата составляет 0,02—0,25 : 1,0, а дозы органич. ЗК 25—10 : 1 (по весу). Дозировка смеси ЗК может производиться как непрерывно, так и периодически или обоими этими способами одновременно. А. Мамет

73426 П. Антикоррозионный состав. Клудж, Паттерсон (Rust preventive composition. Kluge Her-

ХИМ

man D., Patterson John A.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 513807, 14.06.55

Патентуется состав, тормозящий скорость коррозии металла в присутствии соленой воды, представляющий собой масляный р-р 0,01—3% дикарбоновой к-ты (I), содержащей по крайней мере 10 углеродных атомов, и 0,0001—5% кислого лаурилового эфира ортофосфорной к-ты. В качестве I может использоваться алкилмалеиновая к-та, являющаяся продуктом конденсации ангидрида малеиновой к-ты с олефинами, имеющими ≥10 С-атомов в молекуле, напр. с высококипящей бензиновой фракцией. С. Кругликов

73427 П. Способ предохранения металлических поверхностей от коррозии. Фукс (Förfarande för att förhindra korrosion av järnmetallytor samt rostförhindrande medel för utförande av förfarandet. Fuchs G. H. von). Швед. пат. 152023. 18.10.55

Способ заключается в обработке металлич. поверхностей органич. р-ром сложного эфира алкила, имеющего общую ф-лу:

```
        H
        |
X — C — COOY
        |
H — C — COOY
        |
        H
```

где X — алкильный радикал с прямой цепью, состоящей по крайней мере из 12 атомов С, и Y — алкильный радикал, состоящий по крайней мере из ≥3 атомов С в прямой цепи, или водород. Я. Лапин

См. также: Действие замедлителей коррозии Fe в кислых р-рах 71243. Коррозия в ядерных реакторах 72389. Образование β-Ag_2S и коррозия 71244. Пассивация: анодная Fe 71252; Pb 71253. Электрохим. поведение Pb 71254, 71255. Полиуретановые покрытия 72932. Покрытия из пластмасс 72951, 72813. Эпоксидные смолы 72933—72935. Противокоррозионные пигменты 72944. Поливинилхлорид как конструкционный материал 72838. Хим. стойкие пластмассы 72852

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

73428. Развитие химического машиностроения в Англии. Хоблин (Kemian teollisuuden koneistojen ja laitteiden kehitys Englannissa. Hoblyn E. H. T.), Tekn. kem. aikakauslehti, 1957, **14**, № 9, 188—191 (финск.; рез. англ.)

73429. Оборудование. — (Equipment. —), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 5, 827—834 (англ.)

Приводится перечень нового оборудования и контрольно-измерительных приборов для работы под высоким давлением. Рассмотрены некоторые типы насосов для работ под давлением до 2000 *кг/см²* и т-ре > 200°. С. Крашенинников

73430. Гидравлическое сопротивление витых теплообменников. Гельперин И. И., Рапопорт Л. Л., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1954, № 3, 193—199

Отмечается, что при испытании витых теплообменников их действительное гидравлич. сопротивление (ГС) всегда ниже расчетного. Для уточнения вопроса о ГС витых теплообменников произведена продувка азотом 3 различных типов этих аппаратов. Геометрич. размеры теплообменников и результаты отдельных испытаний ГС этих аппаратов представлены в виде таблиц. Приведено сравнение полученных эксперим. данных, обработанных в виде зависимости $\mathrm{Eu} = f(\mathrm{Re})$ со значениями Eu, вычисленными по ур-ниям Кузнецова, Антуфьева и Козаченко, а также Данилова. Отмечается, что физ. константы для определения Re отнесены к средней т-ре стенки, а для определения Eu к средней т-ре газа. Предложено ур-ние для расчета ГС межтрубного пространства витого теплообменника: $\mathrm{Eu}/m = 0{,}53\,\mathrm{Re}^{-0{,}122}$, где m — число трубок вдоль потока газа. С. Крашенинников

73431. Характер течения суспензий окиси тория при ламинарном режиме. Кроули, Китцес (Rheological behavior of thorium oxide slurries in laminar flow. Crowley P. R., Kitzes A. S.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 5, 888—892 (англ.)

При выводе зависимости вязкости суспензии (С) μ_s от конц-ии твердого в-ва приняты следующие допущения: течение С подчиняется закономерностям для пластич. (бингамовской) жидкости; частицы представляют собой мельчайшие шарики, при взвешивании которых в жидкости происходит полная сольватация, причем пленка жидкости, покрывающая частицу, постоянна по толщине. Окончательное ур-ние дает соотношение между μ_s и вязкостью чистой жидкости μ_L: $\mu_s = \mu_L[1{,}2 + S(t/r + 1)][1{,}2 - 2S(t/r + 1)^3]^{-1}$, где S — объемная конц-ия твердой фазы в С; r — радиус частиц; t — толщина пленки жидкости на поверхности частицы. А. Ровинский

73432. Циклоны для улавливания пыли. Хольмквист (Syklonen som støvutskiller. Holmquist Carl Eric), Jernindustri, 1957, **38**, № 1, 8—15 (норв.) Обзор. Библ. 32 назв. К. Герцфельд

73433. Высокоэффективные фильтры для пыли. Райер (Les filtres à poussières à haute efficacité. Raillère R.), Ingrs et techniciens, 1955, № 78, 53, 55, 57, 59, 61 (франц.) Обзор. Г. Рабинович

73434. Практическая оценка работы электрофильтра на опытной установке. Литл (Practical aspects of electrostatic precipitator operation — experiments on a pilot plant. Little A.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1956, **34**, № 4, 259—268 (англ.)

Исследовалась эффективность улавливания ($\eta_{\text{ул}}$) специально сконструированного полузаводского электрофильтра при осаждении золы из дымовых газов парового котла, работающего на угольной пыли. Электрофильтр двухпольный, с пластинчатыми осадительными электродами, горизонтальным ходом газа и механич. отряхиванием как осадительных, так и коронирующих электродов. $\eta_{\text{ул}}$ определялась при изменении скорости газа в активной зоне, длительности циклов отряхивания и уд. токовой нагрузки коронирующих проводов. Из экспериментов найдено ур-ние: $\eta_{\text{ул}} = 100\,[1 - e^{-AcL/(bV)}]$, где V — скорость газа в активной зоне; b — расстояние между коронирующим проводом и поверхностью осадительной пластины (или радиус трубы в трубчатом электрофильтре); L — полная длина активной зоны аппарата; c — скорость движения частицы; $A = 1$ для пластинчатого электрофильтра и $A = 2$ для трубчатого.

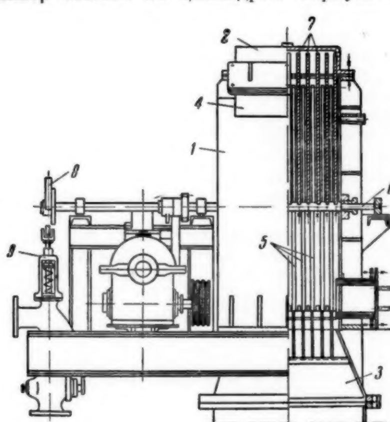
Найдено, что $\eta_{ул}$ резко возрастает с увеличением разности потенциалов между разноименными электродами и уд. тока короны. Сравнением режимов непрерывного и циклич. отряхивания электродов показано преимущество циклич. режима, при котором на 30% снижается унос летучей золы после фильтра и, кроме того, значительно уменьшается выпадение крупных частиц пыли вблизи дымовой трубы. В диапазоне размеров частиц золы 0—20 μ величина $\eta_{ул}$ для малых частиц лишь немного ниже, чем для крупных. Ю. Скорецкий

73435. Обеспыливание воздуха с помощью ультразвука.—(Odpylanie powietrza przy pomocy ultradźwięków.—), Przegl. mech., 1956, № 1, 27—28 (польск.)

Дано краткое описание процесса коагуляции взвешенных в воздухе частиц пыли звуковыми колебаниями. Приведены эскиз и общая характеристика генератора колебаний типа воздушной сирены с вращающимся перфорированным ротором. Частота колебаний 500—20 000 *гц*, акустич. мощность 300 *вт* на низшем пределе и 200 *вт* на высшем. Указано применение звуковой коагуляции (потребление мощности 10 *квт*) перед циклонным пылеуловителем на газоочистительной установке производительностью 85 000 $м^3$/*час*. См. также РЖХим, 1956, 40187. Ю. Скорецкий

73436. Испытание полузаводской модели фильтрасгустителя системы МТИПП. Леськив Т. М., Сахарная пром-сть, 1956, № 12, 12—17

Дано описание полузаводских моделей фильтрасгустителя, работающего под давлением при постоянной толщине слоя осадка в качестве фильтрующего слоя, и устройства для промывки сгущенной суспензии. Фильтр состоит из цилиндрич. корпуса *1*, снаб-



женного крышкой *2* и переходящего в нижней части в конус *3*. По длине цилиндрич. части *1* приварены два желоба *4* для приема фильтрата. Внутри *1* установлены фильтрующие рамы *5*, выполненные из плоского железа, покрытого штампованным ситом со свободным сечением 25% и затем обтянутого сверху холстом. Для поддержания постоянной толщины слоя осадка на валу *6*, проходящем через сальниковые уплотнения по центральной оси аппарата, строго по середине между *5* установлены планки-скребки *7*, толщина которых на 20 *мм* меньше ширины пространства между *5*. Вал *6* автоматически вращается влево и вправо. Сгущаемая суспензия поступает в *1* под давл. 1—2 *ати*. Фильтрат, заполняя внутренние полости рам *5*, поднимается вверх и через патрубки, установленные в верхней части рам *5*, поступает в *4*, откуда направляется на дальнейшую переработку. Через определенный промежуток времени, когда пространство между *5* заполнится осадком, приводится во вращение вал *6* со скребками *7*. Одновременно эксцентрик *8* открывает вентиль *9*, через который удаляется сгущенная суспензия. Замена фильтрующего слоя свежим осуществляется путем отдувки осадка фильтратом, подаваемым во внутреннюю полость рам. Испытания фильтра показали, что скорость фильтрации сока 1-й сатурации в 5 раз выше скорости фильтрации на фильтр-прессах. В. Реутский

73437. Непрерывное центрифугирование высоковязких суспензий. Геслер (Kontinuierliche Zentrifugierung hochviscoser Schleudergüter. Gaessler W. v.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 1, 39—42 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрено использование для непрерывного центрифугирования суспензий, жидкая фаза которых отличается высокой вязкостью, центрифуг с выталкивающим устройством. Описаны различные конструкции таких центрифуг и их преимущества. В. Реутский

73438. Практическое применение электростатического поля для обработки дисперсных материалов. Ролстон (Practical applications of electrostatic phenomena to particulate matter. Ralston Oliver C.), Commun. and Electronics, 1956, № 24, 155—159 (англ.)

Рассмотрены вопросы, связанные с применением электростатич. поля для разделения смесей твердых частиц, разрушения аэрозолей и эмульсий масла в воде, распыления. Библ. 46 назв. З. Хаимский

73439. Оценка эффективности механических мешалок для процессов растворения. Кафаров В. В., Подойма В. Д., Хим. пром-сть, 1957, № 2, 86—91

В качестве критерия для оценки эффективности мешалок выбрано произведение τn (τ — время растворения, n — число оборотов мешалки), которое сравнивают с $\tau n_{ст} = 996$ (индекс ст указывает на стандартные условия растворения таблеток NaCl с уд. поверхностью $F_{ст} = 5{,}58$ *см²/г*, конц-ией насыщения $C_{нас.\,ст.} = 360$ *г/л*, диаметром сосуда $D = 200$ *мм*). Исследовано растворение раличных органич. и неорганич. в-в в сосудах с D 200, 400, 500 и 1000 *мм* с отражательными перегородками и без них. Установлено, что сравнительная эффективность различных мешалок остается постоянной, независимо от природы и F растворяемого в-ва. Для данной мешалки и заданного кол-ва в-ва произведение τn остается постоянным и не зависит от его дисперсности и свойств. Это обстоятельство позволяет моделировать мешалки по постоянству τn и выбранным стандартным условиям: $\tau n/(\tau n)_{ст} = [C_{нас}/C_{нас\,ст}]^{-0,735}(F/F_{ст})^{-1,7} \times (d/d_{ст})^{-0,39} K_м$ (d — диаметр мешалки, $K_м$ — коэф. формы; для трехлопастной пропеллерной мешалки $K_м = 1$). Для расчета τ любого в-ва при $Re \geqslant 4{,}5 \cdot 10^4$ дано ур-ние: $\tau = 4{,}72 \cdot 10^5 K_м C_{нас}^{-0,735} F^{-1,7} d^{-0,39} n^{-1}$. Для различных мешалок $K_м$ имеет следующие значения: 2-лопастная 1,10—1,22; 4-лопастная под углом 45° 1,29—1,50; 4-лопастная дисковая 0,76—0,92; 6-лопастная дисковая 0,69—0,91. З. Хаимский

73440. Теоретический анализ критерия мощности. Иноуэ (Theoretical consideration of the power number. Inoue Ichiro), J. Scient. Res. Inst., 1955, **49**, sept., 217—224 (англ.)

На основании ур-ния Навье — Стокса для несжимаемой жидкости выведена общая зависимость, характеризующая расход энергии мешалками: $N_p = \alpha/Re + \beta + \gamma/Fr$, где $N_p = P/(n^3 d^5 \rho)$ — критерий мощности для мешалок; $Re = nd^2\rho/\mu$ — критерий Рейнольдса для мешалок; $Fr = n^2 d/g$ — критерий Фруда; P — расход энергии на перемешивание, *кгм/сек*; α, β, γ — безраз-

мерные коэф.; n — число оборотов мешалки, *об/сек*; d — диаметр мешалки, *м*; ρ — плотность среды, *кг/сек²/м⁴*; μ — вязкость среды, *кг сек/м²*; g — ускорение силы тяжести, *м/сек²*. Критерий мощности в ламинарной области определяется ур-нием: $N_p = \alpha/\mathrm{Re}$, в турбулентной области при отсутствии влияния силы тяжести $N_p = \beta$ и в турбулентной области при наличии влияния силы тяжести $N_p = \beta + \gamma/\mathrm{Fr}$. М. Панфилов

73441. О критическом условии для получения однородной суспензии в контактных смесителях. Ояма, Эндо (固- 液系攪拌の浮游化限界 條件について. 大山義年，遠藤一夫），化學工 學， Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 12, 666—670 (японск.; рез. англ.)

Опыты проводились в вертикальных цилиндрич. сосудах диам. 14, 17 и 27,4 *см*. В начальной стадии частицы твердого в-ва (песок, магнезит или канифоль) находились в виде осадка на дне сосуда. С увеличением скорости вращения росла конц-ия частиц, которая измерялась на определенной высоте сосуда фотоэлектрич. методом. При крит. скорости конц-ия становится максим. и не растет при дальнейшем увеличении числа оборотов мешалки. Показано, что показателем крит. скорости может служить отношение $\alpha_{кр}$ подъемной силы, действующей на отдельную частицу, к весу этой же частицы в перемешиваемой жидкости: $\alpha_{кр} = kg(\rho_т - \rho_ж)\delta^{1/3}\varepsilon_{кр}^{-2/3}$, где k — эксперим. постоянная; g — ускорение силы тяжести; *см/сек²*; $\rho_т$ — уд. вес твердого в-ва, *г/см³*; $\rho_ж$ — уд. вес жидкости, *г/см³*; δ — диаметр частицы, *см*; $\varepsilon_{кр}$ — расход мощности на единицу массы перемешиваемой жидкости, *см²/сек³*. Б. Сумм

73442. Некоторые проблемы перекачивания жидкостей. Клементс (Some of the problems of pumping liquids. Clements A. J.), J. Instn Public Health Engrs, 1957, 56, № 2, 96—109. Discuss., 110—111 (англ.)

Обзор. Библ. 19 назв. Б. Сумм

73443. Измерение теплопроводности вязких жидкостей. Богс, Сиббитт (Thermal conductivity measurements of viscous liquids. Boggs James H., Sibbitt Wilmer L.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 2, 289—293 (англ.)

73444. Теплопроводность в радиальном направлении в слоях насадки. Куонг, Смит (Radial heat transfer in packed beds. Kwong S. S., Smith J. M.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 5, 894—903 (англ.)

Экспериментально исследован профиль т-р по сечениям на разных высотах трубок диам. 50 и 100 *мм*, заполненных шариками из стали или окиси алюминия диам. 6,3 *мм* и 9,5 *мм*, через слои которых продувались снизу вверх воздух с т-рой 200° и скоростью $G = 730 \div 5850$ *кг/м²·час* или аммиак при той же т-ре с $G = 730 \div 3170$ *кг/м²·час*. Трубки размещались в резервуаре с кипящей водой (100°). Составлено дифференц. ур-ние и граничные условия к нему, позволяющие рассчитать профиль т-р в различных сечениях и указаны два метода интегрирования этого ур-ния: метод последовательных приближений и метод, согласно которому функция распределения т-р представляется как произведение функций распределения т-р только по радиусу трубы и только по высоте. Показано, что результаты расчетов по обоим методам достаточно хорошо отвечают эксперим. данным с наибольшим отклонением в центре трубы, причем метод последовательных приближений значительно более сложен. Получено ур-ние для определения значения эффективной теплопроводности системы: $\lambda_e = \lambda_c + d_p \cdot c_p \cdot G/Pe'_m + (1 - \delta)\lambda_s \cdot (\alpha_c \cdot d_p + 2\lambda_p)/(\alpha_c d_p + 2\lambda_s)$, учитывающее влияние основных переменных: теплопроводности среды λ_c и частиц λ_s, доли свободного объема в насадке δ, размера частиц d_p, конвективного коэф. теплоотдачи между частицами и средой α_c, теплоемкости среды c_p, эквивалентного коэф. теплопроводности λ_p от одной частицы к другой, $\lg \lambda_p = -1{,}538 + 0{,}0087\lambda_s/\delta$, и критерия Прекле для процесса передачи массы $Pe'_m = d_p \cdot \mu/D_e$, где μ — вязкость среды, D_e — эффективный коэф. диффузии. Предложенное ур-ние дает среднее значение λ_e и не учитывает значительного изменения этой величины от центра трубы к периферии, которое объясняется изменением α_c и скорости среды в различных точках сечения. Лучшее соответствие между эксперим. и вычисленными значениями имеет место при более высоких значениях *Re*. А. Ровинский

73445. Изучение теплоотдачи при свободной конвекции около вертикальной изотермической поверхности. Беванс (Vertical free convection from an isothermal surface. Heat-transfer studies. Bevans J. T.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 1, 114—119 (англ.)

Исследована оптич. методом свободная конвекция воздуха около алюминиевой вертикальной пластины (П) с размерами 300 × 450 × 13 *мм*, поверхность которой поддерживалась при постоянной т-ре. Изучалось влияние необогреваемого участка, примыкавшего к П снизу и характеризовавшегося длиной 300 *мм*, а также перегородок с размерами 300 × 150 × 6 *мм*, которые устанавливались на расстоянии 100, 200 и 400 *мм* от нижней кромки П. Опытами охвачены следующие значения переменных: $\mathrm{Nu} = 3{,}2 \div 63$, $\mathrm{Gr} = (4 \times 10^3) \div 10^8$; $\mathrm{Pr} = 0{,}7$; разности т-р поверхности П и окружающей среды $\Delta t = 8{,}3 \div 28°$. Установлено, что наличие необогреваемого участка практически не влияет на теплоотдачу; это противоречит выводам Тулукяна и др. (Touloukian Y. S., et. al., Trans. ASME, 1948, **70**, 13). Влияние перегородок проявляется только при значениях Gr × Pr, превышающих крит. значение, для определения которого приведено соответствующее ур-ние. Ю. Петровский

73446. Характеристика трубчатых теплообменников с внешним проволочным оребрением. Уицелл, Фонтен (What are the heat transfer characteristics of wire and tube condensers? Witzell O. W., Fontaine W. E.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 3, 33—37, 127 (англ.)

Исследована теплоотдача при различных размерах трубок и проволоки в условиях свободной конвекции воздуха снаружи горизонтальных трубок. Трубки стальные, покрытые изнутри и снаружи медью; проволока стальная. Обработка эксперим. данных по теплоотдаче для внешней поверхности трубок производилась по ур-нию: $\mathrm{Nu} = f(\mathrm{Gr}, \mathrm{Pr})$, где в качестве характерного диаметра как для Nu, так и для Gr принимался: $D_c = (L_т D_т^2/L_w + D_w^2)(L_т D_т/L_w + D_w)^{-1}$, где D_c, $D_т$ и D_w — соответственно характерный диаметр, диаметр трубки и диаметр проволоки; $L_т$ и L_w — длина трубки и проволоки. Для испытываемой установки коэф. теплоотдачи для различных оребренных трубок получились такими же, как и для неоребренных. Т. Колач

73447. Тепло- и массообмен в воздухоохладителе со спиральными ребрами. Кан К., Холодильн. техника, 1956, № 4, 34—40

Дано аналитич. решение и эксперим. исследован конвективный теплообмен и процесс выпадения влаги при работе воздухоохладителя (В) со спиральными ребрами на установке для кондиционирования воздуха. Опыты

XUM

проводились с В из мельхиоровых трубок с внешним диам. 16 *мм*, (толщина стенки 1,5 *мм*), на которые навита латунная гофрированная лента шириной $h=10$ *мм* и толщиной $\delta = 0{,}2$ *мм*; шаг ребер составлял 5 *мм*, отношение суммарной поверхности к наружной поверхности гладких труб равно 10. Оребренные трубки лудились, собирались в секции и охлаждались водой. Опытные данные по теплопередаче выражаются критериальным ур-нием $Nu = 0{,}06 \cdot Re^{0{,}76} \cdot Pr^{0{,}4}$. Для режимов с влагообменом получена зависимость $Nu_D = 0{,}06 \cdot Re^{0{,}76} \cdot Pr_D^{0{,}4}$, где Nu_D и Pr_D — диффузионные критерии Нуссельта и Прандтля. Показано, что тепловая проводимость C_p (*ккал/м² час град*) спиральных ребер постоянной толщины мало зависит от коэф. теплоотдачи α и с достаточной для практики точностью определяется фактором $\pi_p = h\,[2/(\delta\lambda)]^{0{,}5}$, где λ — коэф. теплопроводности материала ребра, *ккал/м час град*. В области $\alpha = 10 \div 100$ *ккал/час м² град*. $C_p = 3{,}13/\pi_p^2$.

А. Ровинский

73448. **Охлаждение потока, движущегося ламинарно в трубках, при помощи охлаждающей рубашки. Б е р** (Die Kühlung laminar strömender Stoffe in Rohren mit Kühlmantel. B a e h r H. D.), Kältetechnik, 1957, 9, № 3, 62—63 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается зависимость между начальными и конечными т-рами охлаждаемой и охлаждающей жидкостей, их свойствами и размерами теплообменника для случая теплообмена при противоточном ламинарном движении жидкостей в трубках. Показано, что т-ра жидкости на выходе из трубок определяется значениями двух безразмерных величин $L/(D\,Pe)$ и $Gc/(G'c')$, где L и D — длина и диаметр трубки, G и G' — расходы и c и c' — теплоемкости жидкостей в трубках и межтрубном пространстве и Pe — критерий Пекле для жидкости, движущейся в трубках. Условия теплообмена описываются ур-нием $Nu = D \cdot Pe \ln [t_1 - t_{k_2}) / (t_2 - t_{k_1})]/4L[(Gc/G'c') - 1]^{-1}$, где t_1, t_2 и Nu — начальная, конечная т-ры и критерий Нуссельта ламинарного потока; t_{k_1} и t_{k_2} — начальная и конечная т-ры жидкости, движущейся в межтрубном пространстве.

В. Коган

73449. **Конвективные явления в жидкостях, нагреваемых снизу. О с т р а к** (Convection phenomena in fluids heated from below. O s t r a c h S i m o n), Trans. ASME, 1957, 79, № 2, 299—305 (англ.)

Обзор работ, посвященных изучению конвективных явлений, возникающих при нагревании снизу неподвижной и движущейся жидкости при обтекании ею поверхностей различной формы и при течении в каналах. Библ. 38 назв.

Ю. Петровский

73450. **Термостат для высоких температур, нагреваемый псевдоожиженным теплоносителем. К р а м е р с** (Application de la technique de fluidisation à la construction d'un bain thermostatique pour hautes températures. K r a m e r s H.), Génie chim., 1957, 77, № 2, suppl., 25—33 (франц.; рез. англ., исп.)

Описан термостат для высоких т-р, в котором теплоносителем служит псевдоожиженный порошок твердых частиц в газе. Тепло для нагревания можно подводить с помощью электрич. сопротивления или дымовых газов. Применением такого термостата достигают однородности т-ры и возможности точного регулирования последней.

З. Хаимский

73451. **Достижение в области хладагентов. I, II. П е н н и н г т о н** (Progress in refrigerants — I, II. P e n n i n g t o n W i l l i a m A.), World Refrig., 1957, 8, № 2, 85—91; № 3, 151—159 (англ.)

I. Дан краткий обзор развития и применения в холодильной технике хладагентов группы фреонов. Приведены некоторые свойства фреонов и других хладагентов и данные об их холодопроизводительностях.

II. Рассмотрены некоторые 2- и 3-компонентные азеотропные смеси фреонов и смеси фреонов с другими соединениями (напр., с хлористым метилом, диметилкетоном, пропаном), получившие в последнее время широкое распространение в холодильной технике. Приведены некоторые данные о новых высокомолекулярных хладагентах (C_4H_{10}, $C_3Cl_2F_6$, C_4F_9Cl, CBr_2F_2, C_5F_{12}).

А. Ровинский

73452. **Переохлаждение. К о м е д е р а** (Undercooling process. K o m e d e r a M.), Heat. and Ventilat. Engr, 1957, 30, № 358, 479—483 (англ.)

Исследовано влияние переохлаждения (П) жидкости перед дросселированием на работу холодильных установок и тепловых насосов небольшой производительности. Указано, что недостаточное П или отсутствие его приводит к увеличению тепловых потерь. Проведен термодинамич. анализ холодильного цикла для 2 случаев: а) П осуществляется с помощью постороннего хладагента, при этом увеличение уд. холодопроизводительности эквивалентно кол-ву тепла, отнятому при П; б) П происходит за счет одновременного перегревания паров при всасывании в компрессор, при этом изменение уд. холодопроизводительности (ΔH) примерно пропорционально квадрату переохлаждения (Δt). Для установок, работающих на фреоне-12, справедливо эмпирич. ур-ние: $\Delta H = 0{,}162(\Delta t)^2$, где ΔH — в *ккал/кг*; Δt — в *град*.

Б. Сумм

73453. **Автоматизация ледогенераторов. Д и т м е р** (Automatic ice making reduces costs and increases production. D i t h m e r H. L.), Industr. Refrig., 1957, 132, № 4, 19—20 (англ.)

Указаны преимущества работы компрессионных холодильных установок с автоматич. регулированием.

Г. Колач

73454. **Теория термодиффузионной колонны с линейным распределением скоростей в потоке жидкости. Р а м с е р** (Theory of thermal diffusion under linear fluid shear. R a m s e r J o h n H.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 155—158 (англ.)

Изложена математич. теория плоско-параллельной термодиффузионной колонны (К) с линейным распределением скоростей в потоке жидкости, обусловленным движением горячей и холодной стенок К в противоположных направлениях. Для стационарного и нестационарного состояний найдены решения ур-ния для переноса частиц, полученного Дебаем (Debye P., Ann. Physik, 1939, 36, 284) и приведенного к безразмерному виду, с учетом линейного распределения скоростей. Для установившегося состояния коэф. разделения S, равный отношению конц-ий вверху и внизу К, равен: $S = n_t/n_b = \{1 + [10\omega p/(120 + \omega^2)]h/a\}$, где ω и p — безразмерные комплексы, соответственно равные $a^2\sigma/D$ и $D^1\tau/D$, σ — градиент скорости в потоке жидкости по нормали, $сек^{-1}$, a — ширина щели, h — высота К, D и D^1 — коэф. соответственно концентрационной и термич. диффузии, τ — разность т-р между горячей и холодной стенками. При любом значении безразмерной группы Ph/a степень разделения имеет максим. значение при движении одной стенки относительно другой со скоростью $v_m = \sqrt{120}\,(D/a)$. К с линейным распределением скорости является более эффективной для жидкостей с высокой вязкостью.

Р. Артым

73455. **Критические скорости в насадочных колоннах при пониженных давлениях. С а в и с т о в с к и й** (Flooding velocities in packed columns operating at reduced pressures. S a w i s t o w s k i H.), Chem. Engng Sci., 1957, 6, № 3, 138—140 (англ.; рез. франц.)

Дано аналитич. выражение эмпирич. зависимости

крит. скорости газа или пара U_F в насадочных колоннах, соответствующей захлебыванию, от основных переменных, полученной в графич. форме Лобо и др. (Lobo W. E., et. al., Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1945, **41**, 693): $\ln \{[U_F^2 a/(g\varepsilon^3)] (\rho_G/\rho_L) (\mu_L/\mu_W)^{0,2}\} = -4(L/G)^{1/4} \cdot (\rho_G/\rho_L)^{1/8}$, где a — уд. поверхность насадки в единице объема; g — ускорение силы тяжести; ε — свободный объем насадки; ρ_L, ρ_G — плотность жидкости и газа или пара; μ_L — вязкость жидкости; μ_W — вязкость воды при т-ре 20°; L — весовая скорость жидкости; G — весовая скорость газа или пара. Анализ ур-ния показывает, что в вакуумных дистилляционных насадочных колоннах захлебывание должно наступить в верхней части колонны, где давление и плотность пара минимальны. При расчете таких колонн величину U_F следует определять при давлении, создаваемом вакуум-насосом, а не при давлении, существующем в кубе колонны. Ю. Петровский

73456. Роторные ректификационные колонки с турбулизацией жидкости и пара. Голубев И. Ф., Мещеряков Н. В., Олевский В. М., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, № 5, 316—328

Описаны роторные ректификационные колонки (К) с механич. турбулизаторами (Т) для разгонки продуктов органич. синтеза. Стеклянная К диаметром $d = 15$ *мм* и высотой $l = 400$ *мм* имеет Т с бахромой из стеклянной ткани, вращающийся со скоростью $\eta = 150 \div 1400$ об/мин. без сальника. Испытание К проводилось на смеси бензол — дихлорэтан при атмосферном давлении и полном возврате флегмы. При производительности $G = 300$ *мл/час* К обладала эффективностью E, соответствующей 55 теоретич. тарелок (ТТ) на 1 *м* высоты и оказывала гидравлич. сопротивление $\Delta p = 1$ *мм* рт. ст. Хорошее центрирование ротора достигнуто применением спирального щеточного Т в виде обычного «ерша». К такого типа с $d = 20$ *мм* и $l = 650$ *мм*, $G = 400$ *мл/час* и $n = 1400$ об/мин. имела $E = 30$ ТТ на 1 *м* и $\Delta p = 0,5$ *мм* рт. ст. Аналогичные результаты получены на лабор. К из металла. Испытана укрупненная металлич. К с $d = 80$ *мм*, $l = 1$ *м* и $n = 1400$ об/мин. При $G = 8$ *л/час*, $E = 13$ ТТ и при $G = 2$ *л/час* $E = 34$ ТТ. Описана К с четырьмя аксиальными цилиндрами, вращающимися попарно в противоположные стороны с разной скоростью (480 и 240 об/мин.); размеры наружного цилиндра $d = 230$ *мм* и $l = 502$ *мм*. При тех же условиях испытания найдено $E = 24$ ТТ и $\Delta p = 1 \div 4$ *мм* вод. ст. на 1 ТТ; установлено, что при неизменной производительности E почти не меняется с изменением n. А. Ровинский

73457. Решетчатые тарелки для дистилляционных колонн. Расмусон (Gallerbottnar för destillationskolonner. Rasmuson Anders), Tekn. tidskr., 1957, **87**, № 7, 139—141 (шведск.)

Рассмотрен принцип действия колонн с решетчатыми тарелками в нефтеперегонной пр-сти, производительность которых на 60% больше обычных ректификационных колонн. К. Герцфельд

73458. Гидродинамика и массообмен в насадочных абсорбционных эмульгационных колоннах. Кафаров В. В., Дытнерский Ю. И., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 23, 165—174

Исследованы гидродинамика и массообмен в насадочных эмульгационных колоннах. Опыты проводились на лабор. и полузаводской установках. Лабор. колонна (диам. 126 *мм* и высотой 1500 *мм*) выполнена из органич. стекла; насадка — фарфоровые кольца Рашига 8×8×2, 12×12×2, 16×16×3 и 20×20×3 *мм*. Гидродинамич. исследования проводились на системах воздух — вода, воздух — р-р хлористого Ca, воздух — соляровое масло; при исследовании массообмена — аммиак — вода и коксовый газ — соляровое масло. В результате обработки полученных опытных данных, а также данных других авторов, найдено обобщенное ур-ние для вычисления предельных скоростей потоков в системах газ — жидкость, пар — жидкостьи жидкость — жидкость в обычных и эмульгационных насадочных колоннах: $Y = 1,2\,(e)^{-4X}$, где $Y = [W_л^2 \sigma/(gF_c^3)] (\gamma_л/\Delta\gamma) \times (\mu/\mu_в)^{0,16} [S_{сд}/(S_{св} + S_{дв})]^{0.2}$; $X = (L/G)^{1/4} (\gamma_л/\Delta\gamma)^{1/8}$; e — основание натуральных логарифмов; $W_л$ — линейная скорость легкой фазы, *м/сек*; σ — уд. поверхность насадки, *м²/м³*; $g = 9,81$ *м/сек²*; F_c — свободное сечение насадки, *м²/м²*; $\gamma_л$, $\gamma_т$ — уд. вес легкой и тяжелой фаз, *кг/м³*; $\Delta\gamma = \gamma_т - \gamma_л$; μ для систем газ — жидкость и пар — жидкость — вязкость жидкости, *спуаз*; для систем жидкость — жидкость — вязкость сплошной фазы, *спуаз*; $\mu_в$ — вязкость воды при 20°, *спуаз*; $S_{сд}$, $S_{св}$, $S_{дв}$ — поверхностные натяжения на границе сплошной и дисперсной фаз, сплошной фазы и воздуха, дисперсной фазы и воздуха, *дин/см*; L, G — для систем газ — жидкость и пар — жидкость — весовые скорости жидкой (L) и газовой или паровой (G) фаз, *кг/м² час*; для систем жидкость — жидкость — объемные скорости тяжелой (L) и легкой (G) фаз, *м³/м² час*. Расхождение между опытными и расчетными $W_л$ не превышает ± 12,5%. Получены также ур-ния: 1) для определения уд. веса газожидкостной или паро-жидкостной эмульсии; 2) для определения эквивалентной высоты насадки в абсорбционных, ректификационных и экстракционных эмульгационных насадочных колоннах. Установлено, что уд. сопротивление насадки в режиме эмульгирования в 2—2,5 раза меньше, чем в тарельчатых колоннах. Предложена схема расчета насадочных эмульгационных колонн. Применение таких колонн для абсорбционных процессов позволяет уменьшить в 20—30 раз объем аппаратуры, что снижает капиталовложения и упрощает обслуживание. Ю. Петровский

73459. Расчет механических абсорберов на основании пленочной теории абсорбции с использованием данных по экспериментальному определению объемных коэффициентов абсорбции. Кох (Obliczanie aparatów absorpcyjnych na podstawie teorii dwóch warstewek dyfuzyjnych z uwzględnieniem doświadczalnej metody określania objętościowego współczynnika absorpcji w absorberze mechanicznym. Koch R.), Przem. chem., 1956, **12**, № 11, 607—610 (польск.)

В абсорбере (А) диам. 200 *мм* на вертикальном валу, вращающемся со скоростью от 0 до 400 об/мин., размещалось 10 полок. А орошался водой, а в качестве инертного газа применялся воздух с различным содержанием CO_2. Определялись падение давления, расход воды и воздуха, конц-ии воды и воздуха на входе в А и выходе из него. Кол-во абсорбированного газа определялось по изменению конц-ии CO_2 в воде. Средняя движущая сила абсорбции определялась графич. способом. Установлено, что при увеличении числа оборотов вала, а следовательно и степени распыления жидкости, объемный коэф. абсорбции возрастает. Т. Колач

73460. Экстракция уранилнитрата диэтиловым эфиром из водных растворов в колонне с разбрызгиванием. Ольтра-Ольтра, Перес-Луинья, Гутьеррес-Ходра (Extracción de nitrato de uranio con eter, a partir de soluciones acuosas en columna de pulverización. Oltra Oltra F., Pérez Luiña A., Gutiérrez Jodra L.), An. Real. Soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 9-10, 581—590 (исп.; рез. англ.)

Изучено влияние скоростей фаз и инверсии фаз на

процесс экстракции. На основании опытных данных вычислены значения высоты единицы переноса и коэф. массоотдачи и получены эмпирич. ур-ния для их определения. Результаты сопоставлены с выводами других исследователей и результатами, полученными в предшествовавшей работе (РЖХим, 1956, 60502).

Ю. Петровский

73461. Достижения в области сушки вымораживанием. Нейман (Fortschritte in Methodik und Anwendung der Gefriertrocknung. Ein Tagungsbericht. Neumann Karlheinz), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 4, 267—275 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор докладов, прочитанных на конференции в Кёльне (8—9 мая 1956 г.). Н. Баскина

73462. Уменьшение эксплуатационных расходов при непрерывной сушке под вакуумом. Фиксари, Конли, Вайалл (Continuous vacuum dehydration reduces costs. Fixari Fred, Conley Weld, Viall G. K.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 3, 110, 112, 115—116, 118 (англ.)

Описаны работа и конструкция ленточной сушилки, работающей под вакуумом (остаточное давл. 0,5—10 *мм* рт. ст.) и применяемой для сушки термолабильных и термопластичных материалов (кровяная плазма, антибиотики, пищевые продукты). Б. Сумм

73463. Псевдоожижение. Бюше (La fluidisation. Buchet E.), Rev. univers mines, 1957, **13**, № 3, 101—114 (франц.)

Описаны теоретич. основы псевдоожижения и основная аппаратура, применяемая при псевдоожижении, а также установки для каталитич. крекинга, сжигания пирита и паровой котел, в котором уголь сжигается в псевдоожиженном слое. Библ. 13 назв.

З. Хаимский

73464. Псевдоожижение. Хеллер (Qu'est-ce que la «fluidisation»? Heller P.), Service, 1957, mars, 231—232 (франц.)

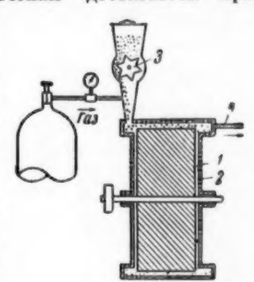
Рассмотрено применение псевдоожижения в пром-сти и транспорте. З. Хаимский

73465. Каскадный аппарат для работы с суспензиями. Дрискелл (Cascade scrubber handles suspensions. Driskell J. C.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 12, 224 (англ.)

Описано устройство опытной модели многополочного аппарата (МА), примененного для осуществления взаимодействия кислых газов с сильно абразивными суспензиями пиролюзита и фосфорита. МА состоит из стеклянного корпуса диам. 75 *мм* и высотой 600 *мм* и помещенной аксиально подъемной трубки диам. 38 *мм*, служащей для подачи рециркулирующей суспензии снизу МА в его верхнюю часть. Внутри этой трубки помещен вал (1600 об/мин.) с насаженными винтовыми пропеллерами, обеспечивающими подъем суспензии. Поданная на верх МА суспензия опускается самотеком по полкам, двигаясь противоточно идущему снизу вверх газу. Ю. Скорецкий

73466. Новый тип мельницы для чистых химикалий. Таннер (New type of mill for refined chemicals. Tanner Herbert G.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 2, 170—173 (англ.)

Основной частью мельницы является гладкий ротор *1* диам. 152 *мм*, вращающийся в кожухе *2*. Зазор между *1* и *2* составляет 0,5—1,5 *мм*. Измельчаемое в-во (пенициллин, сульфид Mo) подается в мельницу при помощи питателя *3* и выводится из нее через трубопровод *4*. В качестве транспортирующей среды применяется газ (гелий, азот, очищ. воздух, фреон), движущийся по мельнице с объемной скоростью 0,014—0,042 $м^3/мин$. Средний размер частиц, подаваемых на измельчение, соответствует 40 меш; размер частиц на выходе из мельницы составляет 1—5 μ. Было исследовано влияние числа оборотов ротора, величины зазора и свойств транспортирующего газа на процесс измельчения. Найдено, что максим. эффективность процесса измельчения достигается при окружной скорости ротора около 152 *м/сек*. Дальнейшее увеличение числа оборотов ротора ведет к снижению эффективности. Величина зазора изменялась в опытах от 0,5 до 1,5 *мм*. При величине зазора 0,5 *мм* средний размер измельченных частиц колебался в пределах 0,5—15 μ, при зазоре 1,5 *мм* размер частиц становился равным 2—30 μ. Установлено, что эффективность измельчения от свойств транспортирующей среды не зависит. Выдвинуто новое представление о процессе измельчения частиц в данной мельнице, согласно которому попадающие в мельницу частицы начинают вращаться вокруг собственной оси с большим ускорением. При достижении крит. скорости вращения происходит разрыв частиц на более мелкие. Отмечается, что эта теория для своего подтверждения нуждается в проведении дополнительных экспериментов.



С. Крашенинников

73467. Транспорт и хранение жидких продуктов. Читем (The bulk transport and storage of chemicals. Cheetham A.), Chem. Prod., 1957, **20**, № 4, 164—165 (англ.)

Описаны материалы, применяемые для изготовления и покрытия стационарных и транспортных резервуаров для различных жидкостей, главным образом нефтепродуктов. Б. Сумм

73468 К. Проектирование и анализ промышленных экспериментов. Изд. 2-е, переработ. Бокс, Коннор, Казинс, Дейвис, Химсуэрт, Силлитто (The design and analysis, of industrial experiments. 2 nd ed. rev. Box George P., Connor Lewis R., Cousins Wilfred R., Davies Owen L., Himsworth Francis R., Sillitto P. London, Oliver and Boyd, 1956, XIII, 637 pp., ill., 63 sh.) (англ.)

73469 К. Сепарация и очистка. Изд. 2-е, переработ. и расшир. Ред. Уэйсбергер (Separation and purfication. 2nd. compl. rev. and augm. ed. Ed. Weissberger Arnold. New York — London, Interscience, 1956, IX, 873 pp., ill., 7 L) (англ.)

73470 Д. Изучение явления взвешенного слоя жидкости в жидкости. Сю Го-цзин. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

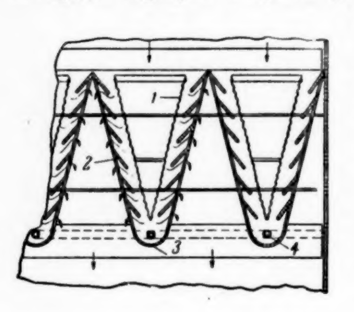
73471 Д. Исследование влияния структуры осадка на скорость промышленной фильтрации. Малиновская Т. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957

73472 П. Электрофильтр для извлечения из газа взвешенных частиц (Electrostatic precipitation apparatus for the removal of suspended materials from gases) [Research Corp.]. Англ. пат. 734165, 27.07.55

Электрофильтр состоит из наклонных перфорированных осадительных электродов *1* и противолежащих коронирующих электродов *2* в виде жалюзи. Выступы жалюзи наклонены в сторону направления газового потока и образуют ряд проходов, в которых газ должен делать резкий поворот. Вследствие этого

XUM

взвешенные в газе частицы осаждаются под комбинированным воздействием электрич. поля и центробежной силы. U-образные концы *3* коронирующих электродов образуют ловушки для более тяжелых частиц, проносимых газом мимо осадительных электродов. Для отвода газа, содержащего эти тяжелые частицы, в *3* предусмотрены трубки *4*, соединяемые с общей отводной трубой *5*.



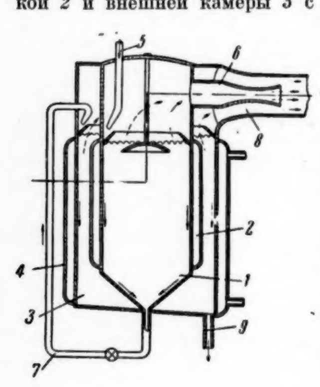
Ю. Скорецкий

73473 П. Сепарация зернистых материалов в электростатическом поле. Канaя (微粉の電氣的精選方法. 金谷一秀). Японск. пат. 9301, 21.12.55

Смесь двух зернистых материалов, напр., графита и кварцевой породы, поступает из бункера на верхний горизонтальный участок бесконечной ленты. Над этим участком ленты расположено несколько вращающихся цилиндрич. электродов, изготовленных из неизолированной или изолированной металлич. сетки или из перфорированного металлич. листа. Под тем же участком ленты расположено соответственное кол-во горизонтальных пластинчатых электродов. При движении материала между электродами частицы графита притягиваются к вращающимся электродам и удаляются с них потоком воздуха, а частицы породы с ленты поступают в сборник. М. Гусев

73474 П. Выпарной аппарат. Хатия (蒸發裝置. 蜂谷謙一) [東洋精機株式會社, Тоё сэйки кабусики кайся]. Японск. пат. 5214, 21.08.54

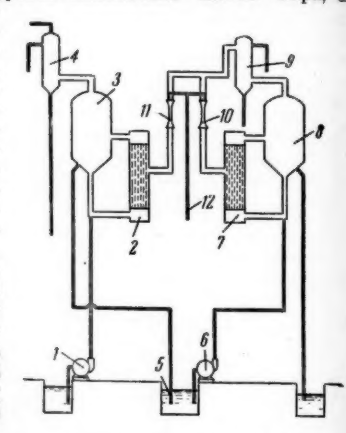
Аппарат состоит из внутренней камеры *1* с рубашкой *2* и внешней камеры *3* с рубашкой *4*. Давление в *1* превышает давление в *3*. Жидкость поступает в *1* по трубопроводу *5* и стекает по стенкам *1* в виде пленки. Образовавшийся пар удаляется из *1* через эжектор *6*. Частично упаренная жидкость под действием разности давлений передается из *1* в *3* по трубопроводу *7*. В *3* жидкость также стекает в виде пленки. Образовавшийся пар удаляется из *3* по трубопроводу *8* под действием эжектора *6*, а оставшаяся часть жидкости уходит из *3* по трубопроводу *9*.



М. Гусев

73475 П. Установка для выпаривания с термокомпрессией. Накаи (自已蒸氣壓縮式蒸發裝置. 中井四郎) [木村秀吉, Кимура Хидэёси]. Японск. пат. 4413, 19.07.54

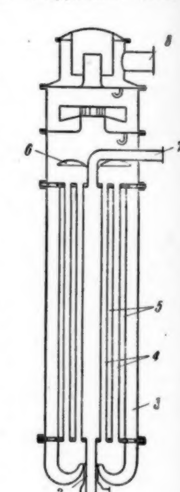
Упариваемый р-р насосом *1* перекачивается в нагреватель *2*, а затем поступает в испаритель *3*, из которого пары направляются в барометрич. конденсатор *4*, а частично упаренный р-р — в сборник *5*. Из *5* этот р-р насосом *6* перекачивается в нагреватель *7*, а затем поступает в испаритель *8*, из которого пары направляются в конденсатор *9*. В *9* при соприкосновении с водой конденсируется избыточное кол-во пара, а остальной пар направляется в пароструйные насосы *10* и *11*, где он сжимается до необходимого давления свежим паром, поступающим по трубопроводу *12*. Полученный пар используется для нагревания *2* и *7*.



М. Гусев

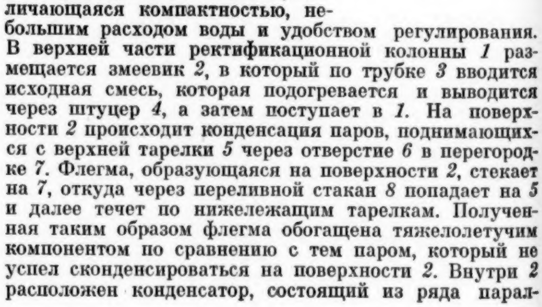
73476 П. Второй корпус двухкорпусной выпарной установки, работающей под вакуумом. Исицука (二重効用真空蒸發裝置の第2効用罐石. 塚八郎). Японск. пат. 6025, 20.09.54

Жидкость из первого корпуса через штуцер *1* поступает в кольцевой зазор *2*, по которому она проходит с большой скоростью под действием разности давлений. При этом она увлекает из кольцевого канала *3* циркулирующую в корпусе жидкость. Смесь обеих жидкостей поднимается вверх по трубкам *4*, где происходит ее кипение в результате нагревания паром, движущимся сверху вниз в междутрубном пространстве *5*. Смесь жидкости и пара, выходящая из *4*, ударяется об отражательные перегородки *6*, вследствие чего жидкость снова направляется в *3*. Греющий пар поступает по трубопроводу *7*, а вторичный пар удаляется по трубопроводу *8*. В данном аппарате скорость циркуляции жидкости в 4 раза выше, чем в аппаратах обычного типа.



М. Гусев

73477 П. Дефлегматор-конденсатор. Даниэль, Мелихар (Kombinovaný deflegmátor-kondensátor. Daniel Mauric, Melichar Boh.). Чехосл. пат. 83591, 5.05.55



Описывается конструкция дефлегматора-конденсатора для ректификационных колонн, отличающаяся компактностью, небольшим расходом воды и удобством регулирования. В верхней части ректификационной колонны *1* размещается змеевик *2*, в который по трубке *3* вводится исходная смесь, которая подогревается и выводится через штуцер *4*, а затем поступает в *1*. На поверхности *2* происходит конденсация паров, поднимающихся с верхней тарелки *5* через отверстие *6* в перегородке *7*. Флегма, образующаяся на поверхности *2*, стекает на *7*, откуда через переливной стакан *8* попадает на *5* и далее течет по нижележащим тарелкам. Полученная таким образом флегма обогащена тяжелолетучим компонентом по сравнению с тем паром, который не успел сконденсироваться на поверхности *2*. Внутри *2* расположен конденсатор, состоящий из ряда парал-

дельных вертикальных трубок *8*, которые закреплены в трубных решетках *9*; последние приварены к цилиндрич. кожуху *10*, имеющему верхнюю *11* и нижнюю *12* крышки; в *10* выполнен ряд отверстий *13*, которые открываются в кольцевое пространство, образованное цилиндрич. царгой *14* большего диаметра, приваренной к *10* снизу и открытой сверху. Через *8* протекает охлаждающая вода, которая вводится через *11* по трубке *15* и выводится снизу по трубке *16*. Пары, не сконденсировавшиеся на поверхности *2*, поступают в межтрубное пространство конденсатора через *13* и полностью конденсируются на поверхности *8*, стекая при этом на нижнюю решетку *9*. Отсюда дистиллат, являющийся продуктом разделения, выводится по трубке *17* в холодильник. На вертикальном участке *17* выполнен ряд мелких отверстий *18*, через которые часть дистиллата может возвращаться на *7* и далее на тарелки колонны: кол-во дистиллата, вытекающего через *18*, регулируется изменением сопротивления на линии *17*, напр., с помощью вентиля. Ю. Петровский

73478 П. Аппарат для молекулярной дистилляции. Хатия (分子分溜裝置 . 蜂谷謙一)會式社 (東洋精機, Тоё сэйки кабусики кайся]. Японск. пат. 1472, 20.03.54

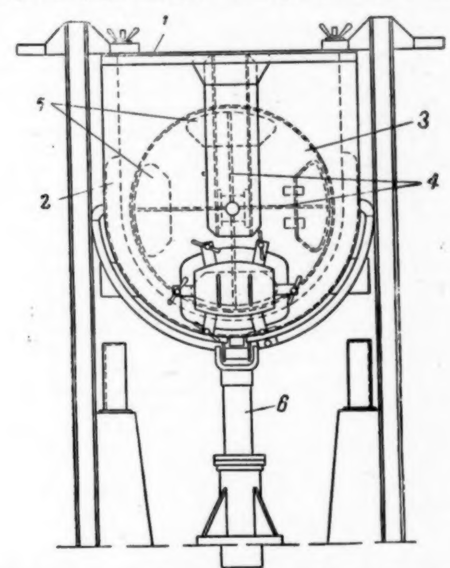
Жидкость по трубке *1* поступает на разбрызгивающую тарелку *2*, вращающуся вместе с полым валом *3*. С *2* жидкость отбрасывается на внутреннюю поверхность колонны *4* и равномерно распределяется по ней посредством направляющей перегородки *5* с отверстиями *6*. Пары, образовавшиеся в *4* вследствие нагревания ее при помощи рубашки *7*, поднимаются вверх и поступают в кольцевое пространство между соосными трубами *8* и *9*. Труба *8* нагревается при помощи рубашки *10*, внутренняя труба *9* охлаждается воздухом, поступающим из *3* через отверстия *11*. Воздух удаляется через патрубок *12*, а пары уходят через патрубок *13*. Жидкость, сконденсировавшаяся на 9, стекает на 2. М. Гусев

73479 П. Метод и аппарат для деаэрации жидкостей. Мартин (Apparatus and method for deaeration of liquids. Martin William McKinley) [James Dole Engineering Co.]. Канадск. пат. 509669, 1.02.55

Деаэратор центробежного типа представляет собой цилиндрич. вертикальную закрытую камеру, в которой создается разряжение. Внутри деаэратора установлен вращающийся вокруг вертикальной оси ротор, состоящий из ряда концентрич. дырчатых перегородок, размещенных на некотором расстоянии одна от другой. Деаэрируемая жидкость поступает в центральную часть ротора и центробежной силой разбрасывается в радиальном направлении, дробясь на капли при прохождении сквозь отверстия перегородок. Под вакуумом капли жидкости освобождаются от воздуха, попадают на стенки камеры и стекают в кольцевой приемник в нижней части деаэратора. Ю. Скорецкий

73480 П. Вращающийся кристаллизатор. Йосида (回轉型結晶機，吉田壽太郎)[東洋 化工 機 株 式 會社, Тоё какоки кабусики кайся]. Японск. пат. 5617, 6.09.54

Кристаллизатор состоит из горизонтального корпуса *1* с рубашкой *2* и находящегося внутри *1* цилиндрич. ситчатого барабана *3*, разделенного двумя взаимно перпендикулярными перегородками *4* на четыре сектора. Внутри каждого сектора помещают необходимое кол-во зародышевых кристаллов. Р-р кристаллизуемого в-ва заливают в *1* и упаривают путем нагревания паром, поступающим в *2*. Конц. р-р проникает сквозь ситчатую поверхность в секторы барабана *3*, который получает вращение от червячной передачи (2—3 об/мин.). В секторах происходит рост зародышевых кристаллов; образовавшиеся кристаллы после окончания процесса и прекращения вращения барабана *3* выгружаются через люки *5*. Устройство *6* служит для опускания и подъема того конца кристаллизатора, где происходит выгрузка кристаллов.



В. Зломанов

73481 П. Установка для получения кристаллов методом циркуляции при постоянной температуре. Вати, Макута (定温循環結晶育成裝置 . 和地洋平, 幕田陽治), 沖電氣工業株式會社, Оки дэнки когё кабусики кайся]. Японск. пат. 719, 6.02.56

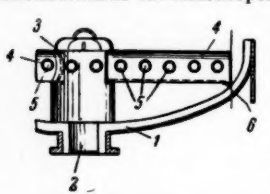
Описана установка, отличающаяся наличием промежуточного резервуара, расположенного между аппаратом, в котором образуется насыщ. р-р кристаллизуемого в-ва, и кристаллизатором. В промежуточном резервуаре насыщ. р-р при помощи автоматич. устройства поддерживается при постоянной т-ре, что обеспечивает более устойчивый режим работы установки. М. Гусев

73482 П. Проведение реакций между твердыми веществами и газами. Минэмура, Сэки, Утияма (固體及びガス間の反應方法. 嶺村雄二,關登, 內山雄治), [信越化學工業株式會社] Японск. пат. 7863, 29.11.54

Реактор (Р) представляет собой удлиненный горизонтальный цилиндр с расположенными в его стенке змеевиками для охлаждения и нагревания реагирующих в-в. Зернистый материал шнеком подается в один из концов Р и поддерживается в нем в псевдоожиженном состоянии при помощи части газа, одновременно с этим другая часть газа, поступающая в тот же конец Р, перемещает твердые частицы по направлению к другому концу Р. Газы, уходящие из Р, отделяются от твердых частиц в циклоне. М. Гусев

73483 П. Реактор для проведения каталитических процессов. Роллинс (Catalytic reactor. Rollins Jennings F.) [The Lummus Co.]. Канадск. пат. 510523, 1.03.55

Реактор состоит из цилиндрич. сосуда, заполненного измельченным катализатором. На днище *1* над штуцером *2* для ввода обрабатываемой жидкости расположена распределительная головка *3*. По обе стороны от *3* расположены магистральные трубы *4*, от которых, в свою очередь, отходят в перпендикулярном к ним направлении распределительные трубы *5*, опирающиеся своими концами, как и *4*, на опорные выступы *6*. Трубы *4* и *5* имеют отверстия. На *1* до уровня труб *4* и *5* уложен слой измельченного пористого материала, отличного от катализатора и служащего для его поддержания. В. Реутский



См. также: Применение фильтровальной бумаги 73017. Фильтры для осветления жиров 73068. Фильтрация вина 73255. Исследование теплообмена в пищевой пром-сти 73137. Сушка в произ-ве бумажной и картонной тары 72968. Исследование процесса перегонки в насад. колоннах 73145. Ректификация сырого спирта 73148

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

73484. Защита контрольно-измерительных приборов от климатического воздействия. Клиш (Vermeidung von Schäden an Meßgeräten durch klimatische Einwirkungen. Klisch R.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 4, 255—256 (нем.; рез. англ., франц.)

Климатическое воздействие на контрольно-измерительные приборы на местах их установки редко учитывается при проектировании средств производственного контроля. Приводится таблица важнейших точек климатич. испытания по DIN 50010, охватывающая область т-р от —70° до +90° и относительную влажность в пределах от 10 до 90%. Сообщается, что испытание приборов на устойчивость против пыли, песка, плесневого грибка, морского воздуха, термитов и т. д. имеет смысл только при продолжительности их ⩾2—3 месяцев. Отмечается, что невозможность изготовления всех деталей измерительных приборов из коррозионноустойчивых материалов и ненадежность лаковых покрытий, всегда имеющих микротрещины, заставляет в этих случаях прибегать к защите приборов в спец. боксах с подачей в них очищ. воздуха. В боксе создается избыточное давл. ~ 50 *мм* вод. ст., контролируемое вынесенным из бокса прибором. Наблюдение за размещенными в боксе приборами ведется через спец. окна. Доступ в бокс осуществляется через дверь, снабженную тамбуром. А. Марченко

73485. Анализ основных проблем автоматического регулирования. Катагири (熱プロセス自動制御の基礎. 片桐道男), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, **34**, № 343, 616—628 (японск. ; рез. англ.)

Рассматриваются некоторые вопросы теории автоматич. регулирования: дифференциальные ур-ния типичных объектов регулирования и регуляторов, их характеристики и области применения. Приводятся схемы отдельных регуляторов и исполнительных механизмов. Б. Вольтер

73486. Применение электронных математических машин для автоматизации химических производств. Александров В. В., Хим. пром-сть, 1957, № 2, 116—120

Описаны работы исследовательской лаборатории фирмы Дюпон (США) по применению машин-аналогов для исследований технологич. процессов аммиачного произ-ва при изотермич. установившемся и неизотермич. установившемся процессах. Отмечается, что основными препятствиями к созданию полностью автоматизированного хим. предприятия является отсутствие математич. ф-л, определяющих хим. процессы и их динамич. характеристики, особенно в переходных режимах, отсутствие преобразователей непрерывных сигналов, поступающих от датчиков, в сигналы цифровые для использования их в вычислительной машине и отсутствие высокоточных датчиков для измерения различных компонентов и состава хим. продуктов с точностью измерения порядка ± 0,1%, работающих в непрерывном режиме. М. Людмирский

73487. Вычисления с помощью электронных машин и научный метод управления. Кейтс, Сандфорд (Electronic computation and operations research. Two new tools for the chemical industry. Kates J., Sandford L. E.), Canad. Chem. Process., 1956, **40**, № 5, 81—84 (англ.)

Обсуждаются вопросы применения счетно-решающих устройств для планирования и для управления предприятиями хим. пром-сти. Б. Вольтер

73488. Элементы моделирующих устройств в системах регулирования. Бики (Analog computors in process control. Bekey George A.), Canad. Chem. Process., 1957, **41**, № 3, 90—92, 94 (англ.)

Последнее время электроника находит все большее применение в системах регулирования. Элементы электронных вычислительных и моделирующих устройств применяются для создания систем регулирования, причем такие системы обладают рядом положительных качеств: большой скоростью действия, хорошими динамич. характеристиками, малой нелинейностью, возможностью изменения в широких пределах параметров системы. Указаны недостатки обычных механич., пневматич. и гидравлич. систем регулирования. Рассматриваются элементы вычислительных устройств, необходимые для создания изодромного регулятора с предварением. Такие регуляторы были изготовлены для регулирования различных параметров при испытании реактивных двигателей в аэро-

ХИМ

динамич. трубе. Необходимость такой системы была вызвана повышенными требованиями к точности, повышенными пределами времени изодрома и неравномерности, повышенной стабильностью и, наконец, требованиями исключения влияния нелинейности характеристики исполнительного механизма. Последнее условие также выполнялось с помощью вычислительных устройств. Б. Вольтер

73489. Динамический анализ системы регулирования состава. Мраз, Сандерс (Dynamic analysis of a composition control problem. Mraz David M., Sanders Carl W.), ISA Journal, 1956, **3**, № 11, 459—461, A6 (англ.)

Приводятся результаты определения динамич. свойств системы регулирования весового состава. Объектом регулирования являлся участок трубопровода, в котором поддерживался постоянный весовой состав протекаемого продукта. В трубопроводе осуществлялось смешивание основного потока с дополнительным, который изменял состав основного. ИК-анализатор воздействовал на дополнительный поток. Основной целью исследования было определение динамич. погрешности этой системы при ступенчатом возмущении. Были определены передаточные функции отдельных элементов, а затем всей разомкнутой и замкнутой систем. По передаточной функции системы найдены частотные, а затем амплитудно-фазовые характеристики, по которым был определен переходный процесс при ступенчатом возмущении. Эксперим. определение переходного процесса при данном возмущении показало хорошее совпадение вычисленной и опытной кривых. Делается вывод, что определяющим фактором качества процесса регулирования в данной системе является запаздывание в линии отбора пробы. Б. Вольтер

73490. Определение динамических характеристик с помощью обычных самопишущих приборов. Гудман, Ресуик (Determination of system characteristics from normal operating records. Goodman T. P., Reswick J. B.), Trans ASME, 1956, **78**, № 2, 259—268, discuss. 268—271 (англ.)

Рассмотрены новые способы эксперим. и аналитич. определения динамич. характеристик линейных систем. А. Леонов

73491. Методы измерения и регулирования уровня. Фреде (Verfahren der Standmessung und -regelung. Frede W. E.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 4, 250—254 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор различных методов измерения уровня жидкости в открытых и закрытых резервуарах, в том числе измерителей: поплавковых; пьезометрических; весовых со взвешиванием всего резервуара или спец. сосуда, соединенного с основным резервуаром при помощи гибких трубок; электрокондуктометрических; импульсных, цифровых, в которых с поплавком связано спец. коммутирующее устройство, преобразующее положение уровня в электрич. сигналы по бинарному коду. Приведены некоторые схемы регулирования уровня жидкости. Показана сложная схема регулирования уровня с одновременным регулированием т-ры жидкости. Для этой цели регулятор уровня управляет подачей холодной воды в бак, а регулятор т-ры добавляет в зависимости от т-ры горячий конденсат или, при нехватке конденсата, пар. На другой схеме показана система автоматич. регулирования процесса непрерывного извлечения сахара из стружек сахарной свеклы. В схеме предусмотрены 2 регулятора уровня, один регулятор соотношения (подачи воды в зависимости от кол-ва подаваемой свеклы) и два — т-ры. И. Ихлов

73492. Уровнемер для аппаратуры, работающей под давлением. Жид (Hladinoměr pro tlakové aparatury. Žid Jan), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 3, 139 (чешск.)

Краткое описание пьезометрич. уровнемера с продувкой, рассчитанного на работу при давл. 300 *атм*. Дифманометр — кольцевые весы. Е. Стефановский

73493. Применение манометра с сопротивлением в химической промышленности. Шимек (Použití odporového manometru v chemickém průmyslu. Šimek G.), Chem. prumysl. 1957, **7**, № 3, 122—127 (чешск.; рез. русск., англ.)

Изложены расчет и конструкция ртутно-платинового манометра. Е. Стефановский

73494. Регистрирующий денситометр типа KWK-2. Крупка, Валяс, Кубиш (Gęstościomierz rejestrujacy KWK-2. Krupka, Walas, Kubisz), Hutnik (Polska), 1956, 23, № 10, 39—40 (польск.)

Описан пьезометрич. измеритель уд. веса жидкостей с продувкой воздухом. Дифманометр — кольцевые весы с индукционной передачей показаний. Ю. Скорецкий

73495. Автоматический контроль и регулирование состава пульпы с применением радиоактивных излучений. Ремпель С. И., Попов Р. Б. Цветн. металлы, 1956, № 10, 47—54

Приводятся результаты исследований, проведенных на Уральском алюминиевом з-де, с целью выяснения возможности, а также рентабельности применения излучения радиоактивных изотопов для автоматизации контроля и регулирования плотности пульпы. Плотномер работал по прямой схеме измерения средней скорости импульсов, возникающих в ионизационном счетчике. Внутри проточного бака с пульпой в герметичном закрытом стальном патроне помещался радиоактивный источник: цезий-134 или кобальт-60, активностью $\sim$ 20 *mCu*. Выносной каскад с ионизационными счетчиками был прижат к наружной стенке бака. Сигнал с выхода радиометрич. счетной установки подавался на вход автоматич. самопишущего электронного потенциометра типа ЭПП-120, а оттуда на электрич. изодромный регулятор типа ИР-130, воздействующий на электрич. исполнительный механизм типа ИМТ-25/120, изменяющий степень открытия крана на пульповоде. Приводятся соображения по выбору радиоактивного источника и определению оптимальной толщины слоя пульпы, а также схема установки для испытания автоматич. регулятора плотности пульпы. Плотность пульпы хорошо поддерживалась с точностью до сотых $г/см^3$. М. Людмирский

73496. Автоматический контроль температуры в химической промышленности.— (Le contrôle automatique des températures dans l'industrie chimique.—), Mesures et contrôle industr., 1956, **21**, № 234, 805—806 (франц.; рез. англ.)

Кратко описывается многоканальная система контроля, разработанная в Англии фирмой Fielden Electronics совместно с фирмой Imperial Chemical Ind. Система была применена для контроля т-ры в 2700 точках на произ-ве искусств. волокна фирмы Wilkon Works. Согласно технологии, нити подвергаются кручению при контакте с плиткой, подогреваемой до 165±3°, содержащей нагревательный элемент, термоконтакт и железо-константановую термопару. Система разбита на 25 групп по 112 контролируемых точек в каждой. Группа имеет автоматич. переключатель, который обследует каждую точку каждые 6 сек. При получении сигнала от термоконтакта о ненормальном отклонении т-ры переключатель останавливается, подключает термопару данной точки к показывающему потенциометру и включает сигнал. Оператор установки восстанавливает нормальную т-ру и затем дальнейшую работу переключателя. Аналогичная система была применена для контроля уровня р-ра

ХИМ

в 168 баках. Приведены фото переключателя и потенциометра.
Н. Фокина

73497. О новом пирометрическом приборе для измерения температуры. Люк (Über ein neues pyrometrisches Temperatur-Meßgerät. Lück W.), Industriebetrieb, 1957, **5**, № 2, Beil., 17—21 (нем.)

Для измерения т-ры при ВЧ-нагреве на з-де VEB Werkzeugmaschinenfabrik «Hermann Schlimme» разработан оптич. пирометр, позволяющий безынерционно измерять т-ру поверхности тел в диапазоне от 300 до 1700° при очень малом измеряемом участке (1,8×3 *мм*). Точность пирометра ±5° при 1000°. Удается автоматич. регулировать т-ру в 1000° с отклонениями, не превышающими ±2°. Оптич. система пирометра отрегулирована для расстояния измерителя от нагретой поверхности 40 ± 5 *см*.
И. Ихлов

73498. Ускоренный метод градуировки радиационных пирометров. Гордов А. Н., Рудная А. И., Измерит. техника, 1957, № 1, 68—70

Разработан ускоренный метод градуировки пирометра (П) с помощью нейтр. поглотителей — вращающихся секторных дисков, устанавливаемых перед телескопом радиационного П. Приводятся соотношения для определения величины угла секторного выреза диска. Из расчетов следует, что в интервале т-р 200—650° необходимы диски с углами вырезов соответственно 17—290°. Погрешность градуировки П по данному методу не превышает 2,4°, а время градуировки в 8—10 раз меньше, чем по обычному методу.
М. Людмирский

73499. Номограмма для определения температуры горячего спая термопары при различных температурах. ее холодного спая. Прайс (Thermocouple nomogram construction. Price Charles E.), Food Technol., 1956, **10**, № 7, 319—320 (англ.)

Излагается простой метод построения номограммы для определения действительного значения т-ры холодного спая, измеренной с помощью термопары и потенциометра. Номограммой целесообразно пользоваться, когда потенциометр работает в тяжелых условиях и одной компенсации т-ры холодного спая в самом приборе недостаточно. Приведена номограмма для медно-константановой термопары и пояснено, как ею пользоваться.
Б. Вольтер

73500. Газоанализаторы для промышленности, использующие физические свойства веществ. Смит (Fysische gasanalyse-apparaten voor de industrie. Smit R.), Bedrijf en techniek, 1957, **12**, № 276, Electronica, 10, № 223, 49—53 (гол.)

Физические методы анализа газов в пром-сти можно разбить на категории, основанные на измерении; 1) энергетич. состояния молекул, в том числе по электронным уровням (УФ-приборы и фотоколориметры), по вибрационному (ИК-приборы) и по ротационному спектрам; 2) энергии ионизации и диссоциации; 3) дипольного момента и поляризации (диэлектрич. проницаемости, парамагнитных свойств); 4) массы, плотности, момента инерции, подвижности. Приведены описания и принципиальные схемы основных типов ИК-газоанализаторов недисперсионного типа, однолучевого — с негативной фильтрацией, двухлучевого — с позитивной фильтрацией и трехлучевого — с позитивной и негативной фильтрациями. Указаны наименования и адреса 7 фирм, выпускающих ИК-газоанализаторы.
И. Ихлов

73501. Проблема измерения относительной влажности воздуха холодильных складов при температуре ниже 0°. Жоньо, Паслек (Le problème de la mesure de l'humidité relative sous zero degré dans les salles d'entrepots frigorifiques. Jauniaux P., Passelecq J.), Rev. prat. froid, 1956, **12**, № 37, 42—46 (франц.)

Рассмотрены принципы действия и конструкции приборов для измерения относительной влажности. Наиболее точным является прибор, основанный на адиабатич. расширении пробы газа, который служит для калибровки других приборов. В настоящее время еще не разработан прибор, удовлетворяющий практич. потребности. Наиболее перспективными являются приборы, основанные на электрич. принципах измерения. Часть I см. РЖХим, 1957, 33336.
З. Хаимский

73502. Об определении влажности воздуха и точки росы психрометрическими измерениями в производстве брикетов из бурого угля. Дёринг (Über die Bestimmung der Luftfeuchtigkeit und des Taupunktes in Braunkohlenbrikettfabriken durch psychrometrische Messungen. Döring R.), Bergbautechnik, 1956, **6**, № 11, 584—591 (нем.)

Приводятся описания основных методов определения влажности, теория психрометрии и психрометрич. таблицы.
И. Ихлов

73503. Измерение pH в автоклаве высокого давления. Кисимото, Кикути (高壓オートクレーブ中における pH 測定. 岸本長彦, 菊池芳明), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1956, **6**, № 12, 593—597 (японск.; рез. англ.)

Для измерения pH при высоком давлении авторами изготовлены электроды из литиевого стекла диам. 6 *мм* и длиной 130 *мм* с надежной электрич. изоляцией выводов. Разность давлений между внутренним и внешним пространством сравнительного электрода компенсируется применением трубки с каналом диам. 0,5—1 *мм*. Для предотвращения утечек давления и электрич. утечек применены небольшие медные шайбы и тефлоновые прокладки. Сконструированный датчик позволяет измерять pH при давлениях ~100 *кг/см*².
А. Леонов

73504. Автоматический вискозиметр типа Освальда. Голдфингер, Грейтбатч. (Automatic Oswald viscosimeter. Goldfinger George, Greatbatch Wilson), Instrum. and Automat., 1957, **30**, № 1, 88—89 (англ.)

Дано описание вискозиметра типа Освальда, в котором для измерения времени протекания заданного объема жидкости через капилляр используется фотоэлектрич. триггерное устройство.
О. Петров

73505. Прибор для автоматического определения сроков схватывания цемента. Оганджанова С. С., Цемент, 1957, № 2, 28—29

Прибор работает по методу периодического (через каждые 10 мин.) опускания контрольной иглы в массу. Ход иглы фиксируется на диаграмме. Установлено, что начало схватывания цемента происходит в тот момент, когда игла на 1 *мм* не доходит до нижнего положения, а конец схватывания наступает, когда ход иглы равен 1 *мм*. Приводятся описание конструкции прибора и результаты параллельного определения схватывания по ГОСТ и на описываемом автоматич. приборе.
М. Людмирский

73506. Бесконтактный электромагнитный исполнительный и логометрический механизм. Пульер Ю. М., Приборостроение, 1957, № 1, 17—19

Рассматривается новый бесконтактный логометрич. и поляризованный управляемый исполнительный механизм для различных систем автоматики, обладающий линейными характеристиками зависимости усилия ротора и его перемещения от управляющего тока при восстанавливающем моменте (момент электромагнитной упругости), пропорциональном отклонению ротора внешней силой. Новый исполнительный механизм позволяет получить линейные характеристики при расширении рабочего диапазона до ±90°, что, в свою очередь, дает возможность использовать по-

добную систему также и в качестве бесконтактного логометрич. устройства. Описывается принцип действия и основные электромеханич. характеристики двух различных типов механизмов. М. Людмирский

73507. **Определение размеров клапанов для испаряющихся жидкостей. Зиглер** (Sizing valves for flashing fluids. Ziegler J. G.), ISA Journal, 1957, **4**, № 3, 92—95 (англ.)

Приведены ф-ла и номограмма для расчета регулирующих клапанов для жидкостей в обычных условиях. В случае, если т-ра жидкости близка к точке кипения, понижение давления внутри клапана может вызвать частичное испарение жидкости, что увеличивает ее объем. Во избежание этого явления рекомендуется понижать т-ру жидкости на входе в клапан или помещать его по возможности ниже для того, чтобы повысить давление на выходе клапана. Если это невозможно, необходимо при расчете клапана учитывать изменение уд. веса жидкости по описанному в статье методу. В сомнительных случаях рекомендуется брать клапан бо́льшим на один — два размера и компенсировать понижение точности регулирования применением позиционеров. И. Ихлов

73508. **Дополнения к статье: Бернет «Регулирующие клапаны». Бреннеке** (Zuschrift zu dem Aufsatz «Regelventile» von E. Bernet. Brennecke G.), Regelungstechnik, 1957, **5**, № 1, 24 (нем.)

Рассматриваются условия стационарного и нестационарного режимов в радиаторах центрального отопления и отмечается отсутствие пропорциональной характеристики между перемещением ручного регулирующего вентиля и теплоотдачей от нагревательного элемента. К РЖХим, 1956, 77078. М. Людмирский

73509. **Опыт эксплуатации автоматических регуляторов процессов горения и питания барабанных паровых котлов на электростанциях Ленэнерго. Кривошеев В. М.** В сб.: Теплоэнерг. приборы и регуляторы, М.— Л., Машгиз, 1956, 202—215

73510. **Автоматизация высокотемпературных муфельных электропечей. Крапухин В. В., Зайченко Г. Н.**, Цветн. металлы, 1956, № 4, 62—68

Рассматриваются 3-позиционное автоматич. регулирование т-ры муфельных печей с Mo-нагревателями и автоматич. контроль т-ры изделий, передвигаемых толкателем. Сравниваются трансформаторные регуляторы и дроссели насыщения. По стоимости оборудования, электрич. к. п. д. и коэф. мощности трансформаторные регуляторы имеют значительные преимущества перед дросселями насыщения. Согласно показаниям термопары, установленной у нагревателя, отклонения т-ры от заданной не превышают ±5°. Г. Людмирская

73511. **Автоматизация гидрогенизационных колонн. Урбан** (Automatisace hydrogenačních komor. Urban Jiří), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 1, 15—21 (чешск.)

Описывается автоматизация колонн, работающих под давл. до 300 *ати*. Приводятся схемы регуляторов т-ры, давления, разности давлений и уровня. Е. Стефановский

73512. **Автоматическое регулирование газогенераторных станций. Копелович А. П.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 149—158

См. РЖХим, 1957, 21750.

73513. **Автоматическое регулирование питателя стекольного производства. Вербюрг** (Régulation automatique d'un feeder de verrerie. Verburgh M.), Silicates industr., 1957, **22**, № 2, 95—103 (франц.)

Питатель стекольного произ-ва представляет собой канал определенной длины, установленный на выходе из стекловаренной печи, в котором необходимо регулировать т-ру и уровень стекла. Т-ра регулируется пневматич. регулятором, воздействующим на подачу мазута в форсунки питателя. Чувствительным элементом является Pt-PtRh-термопара. Уровень регулируется путем измерения давления воздуха перед выходом его из сопла, установленного на 1—2 *мм* выше уровня стекла. Давл. ~100 *мм* вод. ст. измеряется кольцевыми весами с ртутными выключателями, управляющими двигателем, который поворачивает рукоятку вариатора в приводе шнека, подающего половину шихты в печь. Остальная часть шихты подается шнеком с постоянной скоростью вращения. З. Хаимский

73514. **Приборы на заводах бетонных блоков. Гросс** (Instrumentation in block plants. Gross Morris H.), Concrete, 1956, **64**, № 3, 34—37 (англ.)

Краткое описание контрольно-измерительных и регулирующих приборов, применяемых на современных з-дах бетонных блоков — обычных электроизмерительных приборов, приборов теплового контроля, автоматич. анализаторов воды и состава дымовых газов и регуляторов давления. Б. Левман

См. также: Измерение веса бумаги поглощением β-лучей 73016. Автоматический плотномер 73132. Магнитно-компенсационный манометр 72031. Регулятор т-ры на термисторе 72037. Определение CO_2 71935. Определение CO в воздухе 71936. Определение SO_2 в воздухе 71945. Прибор для записи солености и т-ры воды 72025. Прибор для контроля качества воды 72373. Измерение теплопроводности вязких жидкостей 73443. Автоматизация: в винодельческой пром-сти 73183; дозирования компонентов угольной шихты 72449; пресса в керамич. произ-ве 72282; ледогенераторов 73453.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

73515. **Опасности и меры защиты при работе с источниками радиоактивных излучений. Фельбер** (Gefahren und Schutzmaßnahmen beim praktischen Arbeiten mit radioaktiven Strahlungsquellen. Felber H.), Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1956, **101**, № 11, 219—223 (нем.)

Рассмотрены особенности биологич. действия излучений на организм человека и опасности, возникающие при работе с внешними источниками и с открытыми радиоактивными изотопами; физ. природа γ- и β-излучений, законы их ослабления при прохождении через в-во и общие положения организации защитных мероприятий. Более подробно описаны: организация работы с открытыми радиоактивными изотопами, требования, предъявляемые к помещению и оборудованию, организация дозиметрич. контроля, способы очистки помещения от радиоактивных загрязнений, проблема удаления и хранения радиоактивных отбросов, транспортировка изотопов, организация медицинского наблюдения над работающими с радиоактивны-

XUM

ми в-вами. Предлагается для работающих с изотопами установить 5-дневную (35-часовую) рабочую неделю, 4-недельный отпуск в году; через каждые 15 месяцев переводить их на 3 месяца на работу, не связанную с излучениями. Н. Волкова

73516. **Техника безопасности при работе с каустической содой. Эванс** (Safety in handling caustic soda. Evans N. L.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 5, 175—180 (англ.)

Указаны торговые сорта каустич. соды (I) и особенности их вредного действия (ожоги кожи и слизистых оболочек, разрушение тканей и металлов). Подробно описаны спец. устройство для безопасного хранения р-ров **I**, барабаны для хранения твердой **I** и р-ров, безопасные методы растворения различных сортов **I**, цистерны для транспортировки, безопасные методы их разгрузки, насосы для перекачивания **I**. Работающие с I должны носить защитные очки, перчатки с крагами (резиновые, полихлорвиниловые). Указаны меры первой помощи при ожогах **I**. Т. Соловьева

73517. **Уменьшение травматизма в производстве марганцовокислого калия. Янса, Легкий** (Snížení úrazovosti při výrobě manganistanu draselného. Jansa J., Lehký B.), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 9, 388—389 (чешск.)

Указано, что засорение глаз крупинками марганцовокислого калия и плава марганцовокислого калия приводит к заболеванию, требующему длительного и болезненного лечения. Однако заболевание может быть предотвращено промыванием глаз 8,5%-ным р-ром аскорбиновой и лимонной к-т, смешанных в равном отношении, с последующим промыванием физиологич. р-ром. Е. Стефановский

73518. **Исследование функционального состояния нервной системы рабочих, подвергающихся воздействию окиси кадмия. Воробьева Р. С.,** Ж. невропатол. и психиатрии, 1957, **57**, № 3, 385—388 (рез. франц.)

Приводятся результаты хронаксиметрич. исследований (кожной, оптич. и моторной хронаксии) рабочих, подвергавшихся действию окиси кадмия в конц-иях от 0,1 до 24 *мг/м³*. Обнаружено удлинение сенсорной кожной хронаксии до 6,8 σ (норма 1 σ); оптич. хронаксии до 3,9 σ (норма 2 σ). Моторная хронаксия у рабочих со стажем < 5 лет была укорочена, со стажем 5 лет — удлинена, причем в 42% случаев были нарушены субординационные отношения. Считают, что изменения хронаксии свидетельствуют о нарушении функционального состояния коры головного мозга. Метод хронаксиметрии рекомендуется для ранней диагностики отравлений. Г. Дикарёва

73519. **Состояние верхних дыхательных путей у рабочих, подвергающихся воздействию пыли окиси кадмия. Воробьева Р. С.,** Вестн. ото-рино-ларингологии, 1957, № 2, 37—39 (рез. англ.)

Описаны изменения слизистой оболочки верхних дыхательных путей у 125 рабочих, подвергавшихся воздействию пыли окиси кадмия, в произ-ве щел. аккумуляторов. Содержание Cd в воздухе различных цехов колебалось от 0,1 до 24 *мг/м³*. Преобладающей формой заболеваний верхних дыхательных путей являлись атрофич. риниты. Язвенные риниты были обнаружены в 3 случаях. Считают, что изменения обоняния (гипосмия, аносмия) являются ранними признаками отравления окисью кадмия. Они появляются нередко при отсутствии морфологич. изменений со стороны слизистой оболочки полости носа. Рекомендуется ряд санитарно-гигиенич. и лечебно-профилактич. мероприятий: механизация пыльных операций, рациональное устройство вентиляции, периодич. медицинские осмотры и др. Г. Дикарёва

73520. **Отравление никелем. III. Методы выявления, профилактики и лечения отравления карбонилом никеля, включая способ определения никеля в биологических материалах. Кинкейд, Стэнли, Беккуэрт, Сандерман** (Nickel poisoning. III. Procedures for detection, prevention, and treatment of nickel carbonyl exposure including a method for the determination of nickel in biologic materials. Kincaid John F., Stanley E. L., Beckworth C. H., Sunderman F. William), Amer. J. Clin. Pathol., 1956, **26**, № 2, 107—119 (англ.)

Описаны симптомы острого отравления карбонилом никеля (I). Максим. конц-ией паров I во вдыхаемом воздухе, не вызывающей острого отравления, авторы считают 0,04 *мл/м³*. Приведена методика определения конц-ии никеля (II) в моче. При малых конц-иях паров I в воздухе в моче могут быть обнаружены ненормально высокие кол-ва II при отсутствии симптомов отравления. При острых отравлениях рекомендуется димеркапрол (III). При наличии II в моче свыше 50 γ на 100 *мл* отравление считают тяжелым и тотчас же назначают III в дозе 2,5 *мг/кг* 6 раз в день внутримышечно. Такие же инъекции повторяют, если конц-ия II в моче превышает 25 γ на 100 *мл* в течение 8 часового периода, начинающегося через 24 часа после окончания первого цикла инъекций. Вводить > 2,5 *мг/кг* в один прием не следует. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 45116. Л. Стругач

73521. **Исследование токсичности титана и его соединений. Могилевская О. Я., Мельникова Е. А., Мезенцева Н. В.,** Цветн. металлы, 1957, № 4, 51—55

Животным через органы дыхания вводилась пыль, содержащая Ti, TiO_2, TiC в дозе 50 *мг* в 0,5—1,0 *мл* 0,85%-ного р-ра NaCl (80—85% частиц пыли < 2 μ). Проведенное через 4, 6, 8, 11 месяцев микроскопич. исследование легких обнаружило скопления клеток вокруг пылевых частиц, бронхов и сосудов. С течением времени эти скопления прорастали волокнами соединительной ткани. После 5 месяцев систематич. воздействия аэрозолей TiC у белых крыс не отмечено признаков интоксикации. В легких обнаружены те же изменения, что и при единовременном введении взвеси пыли. Сделан вывод, что пыль Ti, TiO_2, TiC может вызывать при систематич. воздействии изменения в легких, однако указанная пыль менее токсична, чем пыль W, Mo и др. и приближается по характеру действия к пыли окиси Fe. Установлено, что $TiCl_4$ оказался более токсичным, чем чистый HCl. Смерть животных наступала при явлениях отека легких. $TiCl_4$ оказывал сильное разрушающее действие на ткани. В произ-ве Ti рекомендована герметизация оборудования, местные отсосы, борьба с пылью. Рабочие должны быть обеспечены кислотоустойчивой спецодеждой, резиновой обувью, перчатками и фартуками. Медицинские осмотры должны производиться не реже 1 раза в год. Противопоказаниями для работы с $TiCl_4$ являются заболевания органов дыхания и сердечно-сосудистой системы. Т. Бржевская

73522. **Заболеваемость взрослого населения района суперфосфатного завода. Линберг З. Я.,** Сб. научн. работ. Рижск. мед. ин-та, 1956, вып. 6, 205—213

Установлено, что общая заболеваемость взрослого населения в районе суперфосфатного з-да в 1,6—2,6 раза выше, чем в контрольном районе. Наиболее распространены болезни уха, горла и носа, инфекционные болезни (преобладают ангина и грипп), болезни органов дыхания, органов пищеварения (преобладают острый гастрит, энтерит и колит) и органов кровообращения, на которые в сумме приходится > ²/₃ всей обращаемости. Заболеваемость болезнями уха, горла и носа в районе з-да в 2,1—4,9 раза выше, чем в контрольном

районе, ангиной — в 2,0—4,1 раза, гриппом — в 2,7—4,6 раза, болезнями органов дыхания в 3,0—5,3 раза. Также повышена заболеваемость болезнями кожи, почек и мочевых органов, конъюнктивитом и ревматизмом, малокровием. Средняя продолжительность случаев нетрудоспособности в среднем по всем болезням в районе з-да больше, чем в контрольном районе.
Г. Дикарёва

73523. Острое отравление окисью углерода. Фриар (L'intoxication aiguë par l'oxyde de carbone en pratique hôspitalière. Etude de 167 cas. Friart J.), Bruxelles-méd., 1957, **37**, № 10, 373—387 (франц.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 89 назв. Г. Дикарёва

73524. Влияние паров бензина на амфодонт и слизистую оболочку полости рта. Боримечкова (Влияние на бензиновите пари върху амфодонта и лигавицата на устната кухина. Боримечкова К.), Стоматология (Бълг.), 1956, № 5, 310—315 (болг.)

Обследован 151 рабочий бензинового произ-ва (112 женщин и 39 мужчин в возрасте от 18 до 68 лет) с рабочим стажем до 5 лет — 42 человека, 5—10 лет — 84 человека, $>$ 10 лет — 25 человек. У рабочих с небольшим стажем отмечались головные боли, беспокойный сон, чувство жжения во рту и животе, отсутствие аппетита. При большом стаже — постоянные головные боли, бессоница, чувство тяжести в голове, ослабление зрения и слуха, боли в животе и др. Объективно обнаружены неврозы сердца, аменоррея, стерильность, «бензиновая истерия». В полости рта — выраженный гингивит и амфодонтоз (у 55,6%). При стаже $<$ 3 лет наблюдались гиперемич. отечная кайма на альвеолах красного и сине-красного цвета, в области передних зубов — геморрагич. амфодонтоз, катаральный и гипертрофич. гингивит. При более продолжительном стаже — язвенный гингивит со слабо выраженным воспалительным процессом. Иногда встречались коричневая пигментация, атрофодистрофич. и гнойная формы амфодонтоза. Исследования крови в 108 случаях показали анемию; с увеличением стажа наблюдалось увеличение кол-ва эритроцитов и гемоглобина; у 126 человек отмечено уменьшение кол-ва лейкоцитов. С еще большим увеличением стажа картина крови приближалась к норме. Лечение гингивитов не давало полного эффекта, если действие паров бензина не прекращалось. Библ. 7 назв. Т. Бржевская

73525. Сравнительная токсичность синтетического и нефтяного растворителей типа уайт-спирита. Григорьев З. Э., Гигиена и санитария, 1957, № 2, 66—69

Установлено, что насыщ. пары синтетич. (I) и нефтяного (II) образцов уайт-спирита не вызывали у белых мышей видимых признаков токсич. действия при 2-часовой однократной экспозиции; повторные затравки животных (18 раз по 2 часа) в конц-иях до 11,2 *мг/л* вызывали лишь снижение веса тела, особенно заметное при вдыхании паров I; видимого раздражения слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей не наблюдалось. При действии на неповрежденную кожу человека I и II вызывали воспалительный процесс вплоть до образования пузырей с последующей пигментацией пораженных участков. II обладал более сильным действием. Пороговая конц-ия для паров обоих образцов 2—3 *мг/л*. Применение I в пром-сти наряду с II в качестве р-рителей допустимо при соблюдении соответствующих санитарно-гигиенич. правил. Г. Дикарёва

73526. Бензол и его гомологи как промышленные яды в обмоточно-изоляционном производстве. Руснова А. П., Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 1, 20—24

Обнаружено загрязнение воздушной среды цеха обмоточно-изоляционного произ-ва парами бензола, толуола и ксилола, конц-ии которых превышали предельно допустимые (для бензола в 71,1%, для толуола в 55,9% и для ксилола в 42% анализов). Наиболее неблагоприятными операциями при работе с бензолом и его гомологами являются: клейка миканитов, загрузка миканитов в сушильную печь, изолировка и лакировка обмоток и др. Отмечается возникновение хронич. профессиональных отравлений ароматич. углеводородами у работниц цеха (типичные изменения крови, нарушения нервной системы). Рекомендуется ряд важных оздоровительных мероприятий: замена толуола и ксилола менее токсичными р-рителями; гигиенич. стандартизация состава лаков, р-рителей и разбавителей; механизация ручных операций, герметизация оборудования, установка эффективно действующей механич. вентиляции и др. Г. Дикарёва

73527. Токсикология веществ, консервирующих древесину, и гигиенические мероприятия при работе с ними. Циммерман (Toxikologie der Holzschutzmittel und hygienische Gesichtspunkte beim Umgang mit Holzschußmitteln. Zimmermann Walter), Pflanzenschutz, 1956, **8**, № 12, 168—169 (нем.)

73528. Санитарно-гигиеническое обследование цеха обезжиривания трихлорэтиленом в металлообрабатывающей промышленности. Мацца, Кашини (Indagini igienico-sanitarie nel reparto sgrassaggio al tricloretilene di una industria metalmeccanica. Mazza V., Cascini F.), Folia med., 1956, **39**, № 10, 979—988 (итал.; рез. англ., франц.)

Методом Трюо установлено, что содержание трихлорэтилена в воздухе рабочего помещения при обезжиривании металлич. изделий колебалось от 0,10 до 0,83 *мг/л* (у чанов). При медицинском обследовании 19 рабочих в возрасте 24—54 лет со стажем работы от нескольких месяцев до 6 лет случаев острого отравления не отмечено. Однако почти все рабочие жаловались на упадок сил, головную боль, раздражительность, сонливость; многие — на расстройство функции пищеварительного аппарата (отсутствие аппетита, чувство горечи во рту, боли в области желудка, метеоризм, неправильный стул). Объективно были установлены признаки хронич. интоксикации. В двух случаях методом Поуэлла в моче обнаружена CCl_3COOH (0,8—5,2 *мг%*). Рекомендованы усиленная вытяжная вентиляция, охлаждение змеевиками верхней части чанов для конденсации паров, ношение противогазов в наиболее опасные моменты производственного процесса и др. Библ. 31 назв. Н. Соловьева

73529. Изучение воздействия трихлорэтилена в машиностроительной промышленности. Гранжан, Мюнхингер, Тюрьян, Хас, Кнепфель, Розенмунд – (Investigations sur l'exposition au trichloréthylène dans l'industrie mécanique. Grandjean E., Münchinger R., Turrian V., Haas P. A., Knoepfel H. K., Rosenmund H.), Z. Präventivmed., 1956, **1**, № 1, 13—35 (франц.; рез. нем., англ.)

Проведено 96 анализов воздуха в 24 цехах машиностроительных предприятий на содержание паров трихлорэтилена (I), применяемого для обезжиривания и сушки изделий. Анализы проводились описанным Трюо и Фабром и несколько изменённым способом, основанным на р-ции Фудживара с пиридином в щел. среде. Установлено, что в производственных условиях содержание пара I в воздухе изменяется от 1 до 335 *мл/м³* (чаще всего определялось 20—40 *мл/м³*). Содержание трихлоруксусной к-ты (II) в моче рабочих (обследовано 73 человека) колебалось от 8 до 444 *мг/л* при среднем содержании 86,7 *мг/л*. Кол-во выделенной с мочой II составляло 13% от кол-ва I, поглощённого при вдыхании за 8 час. работы. На основании клинич. и биохимич. исследований рекомендовано установить

предельно допустимую конц-ию I в воздухе производственных помещений при длительной работе <40 *мг/м³*; допустимым содержанием II в моче считать < 96 *мг/л*. Библ. 15 назв. С. Яворовская

73530. **О некоторых изменениях, выявленных флюорографическим методом обследования в легких у рабочих завода лимонной кислоты. Боков А. Н., Салецкая Ю. Ф.**, Сб. тр. Курский мед. ин-та, 1956, вып. 11, 13—14

Флюорографически обследовано 420 рабочих з-да лимонной к-ты (ЗЛК), сахарного з-да (СЗ) и бумажной ф-ки (БФ). Изменения в легких (усиление легочного рисунка, уплотнение или расширение корней легких, очень редко — эмфизема) были обнаружены у рабочих ЗЛК в 19,6% случаев, у рабочих СЗ — в 8,4, у рабочих БФ — в 3,4. Рабочий стаж у 55% рабочих СЗ и БФ > 5 лет, у 28% > 8 лет. Стаж рабочих ЗЛК < 6 лет. Возраст рабочих СЗ и БФ с выявленными легочными изменениями > 50 лет, на ЗЛК < 42 лет. Особенно часто изменения в легких отмечались у рабочих бродильного и термостатного цехов (22,2%). Их причиной считают воздействие на дыхательные пути рабочих Cl_2, HCHO, NH_3 и др., а также спор грибка *Aspergillus niger* и колебаний т-ры. Т. Бржевская

73531. **Значение определения вердогемоглобина для оценки хронического отравления ароматическими амино- и нитросоединениями. Пачери, Магош** (Die Bedeutung der Verdoglobinbestimmung im Hinblick auf die chronische Einwirkung von aromatischen Amino- und Nitroverbindungen. Pacséri I., Magos L.), Arch. Gewerbepathol. und Gewerbehyg., 1956, **14**, № 5, 461—464 (нем.)

На 6 различных произ-вах производились 2- и 3-кратные обследования 94 рабочих, подвергавшихся воздействию ароматич. амино- и нитросоединений в течение различных сроков. Показано, что для оценки вредности каждого произ-ва определение содержания в крови рабочих вердогемоглобина имеет не меньшее значение, чем определение содержания метгемоглобина. Усиленное образование последнего может соответствовать относительно большому кол-ву яда и раннему сроку отравления. Увеличение содержания стабильного вердогемоглобина указывает на длительность и систематичность отравления. Д. П.

73532. **Упрощенная гиппуровая проба и ее применение при обследовании рабочих, занятых в производстве красителей. Кадлубовский** (Uproszczona próba hipurowa i jej zastosowanie do badania robotników przemysłu barwnikowego. Kadłubowski Rościsław), Polski tygod. lekar., 1956, **11**, № 38, 1623—1627 (польск.; рез. русск., англ.)

У рабочих произ-ва красителей, подверженных воздействию ароматич. амино- и нитропроизводных, была произведена гиппуровая проба по методу Квика и собственному упрощенному методу авторов: через 1—2 часа после завтрака, состоящего из хлеба и чашки ячменного кофе без молока, дается 6 *г* бензойнокислого натра, растворенного в нескольких *мл* воды (в р-р добавляется 2—3 капли мятного масла), а затем 150 *мл* воды комнатной т-ры. В течение 4 час. собирается моча (за исключением первой порции). К 10 *мл* мочи добавляется 2—8 капель конц. HCl до окраски красной бумаги Конго в синий цвет. Через 2 часа мочу центрифугируют 5 мин. на средних оборотах. Кол-во осадка гиппуровой к-ты рассчитывается через 10 мин. после центрифугирования по приведенной ф-ле соотношения веса и объема осадка. В 124 случаях из 134 оба метода дали сходные результаты. У 30% рабочих, подверженных действию ароматич. амино- и нитропроизводных, путем проведения гиппуровой пробы обнаружено нарушение нейтрализующей функции печени. У 47% обследованных — симптомы заболеваний печени. Т. Бржевская

73533. **Первые результаты гистологических изменений в легких при хроническом экспериментальном отравлении аэрозолем 5%-ного раствора ДДТ (2,2-*бис*-(*n*-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана) в керосине, нефти. Карбонаро, Бомбара, Порчино** (Primi risultati su alterazioni istologiche polmonari nell'intossicazione cronica sperimentale da aerosol di soluzione in petrolio al 5% di DDT (2,2-bis (P-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano). Carbonaro G., Bombara G., Porcino F.), Boll. Soc. ital. biol. sperim., 1954, **30**, № 8—11, 1139—1140 (итал.)

73534. **Материалы к характеристике токсичности метилметакрилата в условиях труда на заводе зубоврачебных материалов. Райнес Л. А.**, Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 1, 56—57

Установлено, что конц-ии паров метилметакрилата (I) в цехе изготовления пластмасс и в цехе искусств. зубов Харьковского з-да зубоврачебных материалов колебались в пределах 0,15—0.35 *мг/л*; на рабочих местах прессовщиц при действии местной вытяжной вентиляции до 0,06 *мг/л*, при бездействии вентиляции 0,15 *мг/л*. У рабочих, подвергавшихся действию паров I в конц-иях от следов до 0,06 *мг/л*, появились признаки хронич. интоксикации. При обследовании состояния здоровья 55 человек указанных цехов со стажем от нескольких месяцев до 11 лет отмечены жалобы на сонливость, головную боль, раздражительность, потерю аппетита, утомляемость; более чем у половины рабочих отмечалась гипотония. Считают, что ориентировочная предельно допустимая конц-ия паров I 0,05 *мг/л*, предложенная Б. Д. Карповым, является завышенной и должна быть пересмотрена органами Государственной санитарной инспекции. Г. Дикарёва

73535. **Микроскопическая пыль. Крус** (Microscopic dust. Cruise A. J.), Engineering, 1957, **183**, № 4750, 366—368 (англ.)

Предполагаемая связь между болезнями дыхательных органов и конц-иями микроскопич. частиц в атмосфере городов и промышленных районов вызывает интерес к характеристикам взвешенной в воздухе пыли. Сообщается о сравнительном изучении методов отбора проб запыленного воздуха: 1) горизонтальной седиментации, 2) седиментационной ячейки, 3) термопреципитации и горизонтальной седиментации и 4) чистой термопреципитации. При отборе проб из одного и того же искусств. облака пыли с частицами 0,5—5 μ 4 метода показали различное распределение дисперсного состава, коэф. формы частиц и других характеристик. Ю. Скорецкий

73536. **Летучая сланцевая зола и ее гигиеническая оценка. Томсон Н. М.**, ENSV teaduste akad. toimetised. Biol. seer., Изв. АН ЭстССР. Сер. биол., 1956, 5, № 4, 351—355 (рез. эст.)

Сжигание пылевидного сланца сопровождается значительным выбросом в атмосферу летучей золы (ЛЗ) (∼ 480 *т* на 1000 *т* сланца). 2-ступенчатая система очистки с электрофильтрами, снижающая выброс ЛЗ до 5,76 *т/сутки*, плохо улавливает пыль с размером частиц < 5 μ. Установлено, что сланцевая ЛЗ по сравнению с ЛЗ печорских каменных углей содержит в 5 раз больше растворимых в-в, которые легко проникают во внутреннюю среду организма, в 8 раз больше сульфатов и в 2 раза больше смолистых в-в (в том числе канцерогенных углеводородов). Исследования показали, что кол-во оседающей в городе растворимой пыли уменьшается от промышленных районов к жилым районам и паркам, при этом pH пыли меняется от щел. до кислого. Зимой пыли выпадает больше и щелочность ее увеличивается. Наиболее щел. является

XUM

сланцевая пыль. Повышение щелочности кожи и слизистых оболочек вследствие оседания пыли ослабляет их защитную функцию. pH растворимой пыли предлагается в качестве критерия для оценки степени влияния запыленности воздуха на организм. М. Липец

73537. **Запыленность воздуха в кирпичной и черепичной промышленности Теннесси. Робертс** (Dust exposure in the brick and tile industries of Tennessee. Roberts D. P.), Arch. Industr. Health, 1957, **15**, № 3, 250—253 (англ.)

Сообщаются результаты 4-летнего обследования органами здравоохранения условий работы на кирпично-черепичных з-дах. Изучались уровень запыленности воздуха производственных помещений и конц-ия в пыли свободного Si с точки зрения опасности заболевания силикозом. Всего обследовано 55 предприятий со штатом 18—240 человек. В пробах пыли, осевшей в разных местах помещений, конц-ия свободного Si составляла 10—48%. При содержании Si 5—50% предельно допустимая конц-ия (ПДК) взвешенной в воздухе пыли принята в 710 частиц на 1 *см*³. Для помещений сушки и просеивания песка ПДК 177 частиц на 1 *см*³. На 30 з-дах средняя запыленность воздуха помещений ниже ПДК и колеблется в пределах 70—630 частиц на 1 *см*³; на 25 з-дах — выше и равна 850—16 000 частиц на 1 *см*³. Приводятся табличные данные запыленности воздуха по отдельным стадиям произ-ва. Ю. Скорецкий

73538. **Вредности, связанные с образованием пыли при разгрузке зерна.**— (Risques pour la santé présentés par les poussières dans la manutention des cargaisons de céréales.—), Sécur. et hyg. travail, 1956, 6, № 4, 207—231 (франц.)

Описаны профессиональные вредности, связанные с выделением пыли (П) при транспортировке и очистке зерна. Перечислены профилактич. мероприятия, разработанные различными странами (пневматич. транспортировка, индивидуальные средства защиты и др.). Приведены результаты органич. и неорганич. анализа П, клинич. и рентгенологич. исследований пострадавших, микрофотографии. П вызывает раздражение глаз и верхних дыхательных путей. При хронич. воздействии П развивается пневмокониоз со всеми характерными симптомами. Библ. 19 назв. С. Яворовская

73539. **Исследование воздушной среды и обезвреживание дурнопахнущих газов сульфатно-целлюлозного производства. Максимов В. Ф.,** Бум. пром-сть, 1957, № 3, 10—12

Приводятся данные 1500 анализов воздушной среды 5 сульфатно-целлюлозных з-дов на присутствие в воздухе H_2S, метилмеркаптана, диметилсульфида, диметилдисульфида, скипидара, окиси углерода, H_2SO_4, а также древесной, известковой, сульфатной, содовой пылей и др. Конц-ии (в *мг/л*) меркаптана колебались от 0,00042 до 0,02 *мг/л*, H_2S от 0,0022 до 0,007 *мг/л*, содержание паров скипидара в воздухе было ниже предельно допустимой конц-ии (0,3 *мг/л*), запыленность воздуха превышала в 3 и более раза предельно допустимую (10 *мг/м*³). Считают, что загрязнение воздуха вредными в-вами в цехах сульфатно-целлюлозных з-дов продолжает оставаться высоким. Для обезвреживания отходящих дурнопахнущих газов рекомендуется метод, основанный на окислении неконденсируемых серусодержащих соединений и черного щелока кислородом воздуха (приводится схема установки). Опыты показали, что кол-во основных сернистых соединений в отходящих газах в процессе окисления резко снижается: эффект обезвреживания по H_2S составил 98,5%, по меркаптану 87,7%, по диметилдисульфиду 34,8%. Черный щелок окислился на 57,9%. Г. Д.

73540. **Загрязнения воздуха различными источниками в Англии. Скорер** (The cost in Britain of air pollution from different types of source. Scorer R. S.), J. Inst. Fuel, 1957, **30**, № 194, 110—115. Discuss., 115—123 (англ.)

73541. **Методы определения атмосферных загрязнений. Мартен** (Méthodes de dosage de la pollution de l'atmosphere. Martin Maurice), Rev. pathol. gén. physiol. clin., 1956, **56**, № 681, 1394—1402 (франц.; рез. англ., нем., исп.)

Описаны работы, проводимые в Лаборатории национальных исследований Франции при изучении загрязнения атмосферного воздуха коммунальными и производственными выбросами: изучение микроклимата (скорость и направление ветра, кол-во осадков, инсоляция, прозрачность воздуха и туманообразование), определение содержания газов, паров и пыли в нижних слоях атмосферы, анализы дождевой воды (в основном определяют CO, CO_2, SO_2, HF, окислы азота). Пробы воздуха отбирают в резиновые камеры емк. 5, 10 и 30 *л*. Содержание пыли определяют методом оседания. С. Яворская

73542. **Обзор современных методов очистки воздуха. Уолтерс** (A review of modern air cleaning appliances and methods. Walters C. J.), Engng Designer, 1957, May, 13—20 (англ.)

Рассмотрены требования, предъявляемые к установкам для очистки воздуха. В форме диаграммы приведены перечень загрязнений (в виде пыли, дыма, тумана) с различной величиной частиц, максимально допустимая конц-ия загрязнений и указано предпочтительное применение того или иного метода очистки в зависимости от вида загрязнений. Рассмотрены методы очистки: гравитационные, электростатич., инерционные, фильтрационные, ультразвуковые, адсорбционные и каталитич. сжигания. З. Хаимский

73543. **Соображения по проектированию силикозоопасных производств. Боммерт** (Gesichtspunkte bei der Projektierung von Betrieben mit Silikosegefahr. Bommert Rudolf), Silikattechnik, 1956, **7**, № 7, 267—270 (нем.)

Приводится классификация произ-в по степени их силикозоопасности; краткие сведения о видах силикозоопасных минералов, размерах опасных для здоровья частиц, средствах подавления витающей пыли. Перечисляются основные технич. мероприятия по борьбе с пылью. Для подавления витающей пыли рекомендуется метод ее коагуляции путем распыления в воздухе р-ра NaCl, однако при этом возможно нежелательное поступление NaCl в органы дыхания; применение ультразвука не рекомендуется в связи с его вредностью для здоровья; применение воды дает лишь частичный эффект, более эффективно ее применение для предотвращения пылеобразования. Необходимо исключить возможность поступления пыли из рядом расположенных помещений путем создания воздушных завес. Рабочие помещения с пылеобразующими процессами не следует располагать над печами, так как это вызывает сильное высыхание материалов, что способствует пылеобразованию. И. Ковалевич

73544. **Простой тест для функционального обследования печени у рабочих, занятых в химической промышленности. Грианти, Барталини** (Un semplicé test per il controllo della fuzionalita' epatica negli operai addetti all'industria chimica: la prova di Closs K. Grianti Wladimiro, Bartalini Emilio), Rassegna med. industr., 1956, **25**, № 2, 112—116 (итал.)

У 163 рабочих хим. пром-сти (50 здоровых, 65 с симптомами легкого нарушения функции печени, 48 с более тяжелым поражением печени) была произведена проба Клосса и проба Таката (модификация Манке и Соммера). В большинстве случаев установлено совпадение результатов обоих тестов. Сделан

ХИМ

вывод, что оба теста имеют одинаковую диагностич. ценность, но тест Клосса более прост и менее трудоемок.
Н. Соловьева

73545. О применении защитных мазей и паст. Тёйхман (O zastosowaniu ochronnych maści i past. Teuchman Jan), Ochrona pracy, 1957, **11**, № 3, 11—14 (польск.; рез. русск.)

Приводятся рецепты мазей и паст, защищающих кожу при работе с серной пылью, уксусной к-той, органич. р-рителями (бензин, скипидар), битумными смолами, автомобильными маслами и др. Обращено внимание на необходимость спец. подбора защитных мазей и паст для каждой отрасли пром-сти.
Т. Бржевская

73546. Применение светофильтров для защиты зрения рабочих. Терзиев (Светлофилтърни стъкла за защита на зрението на работниците. Терзиев П.), Техника (Бълг.), 1956, **5**, № 3, 42—44 (болг.)

См. также: Отравление: трихлорэтиленом 25065; тетраэтилом Pb 25070; ванадием 25071. Обеспыливание 73434, 73435, 73472

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

Армированные пластики. Изак, Лапорт (Les plastiques armés. Uzac Roger, Laporte François. Paris, Dunod, 1957, XXIV, 335 p., ill., 3300 fr.) (франц.)

В книге в простой и доступной форме описаны строение и свойства смол и наполнителей, применяемых для производства армированных пластиков, способы изготовления различных изделий и области их применения.

Книга содержит 564 ссылки на литературу и 78 иллюстраций.

Книга состоит из восьми глав.

В главе 1 описаны состав, строение и свойства полиэфирных смол.

Глава 2 содержит сведения об эпоксидных, кремнийорганических, фурфурольных, фенол- и меламиноформальдегидных смолах, применяемых в производстве армированных пластиков.

В главе 3 подробно рассмотрены свойства стеклянного волокна как основного армирующего наполнителя.

Глава 4 кратко описывает свойства других волокнистых наполнителей.

В главе 5 приведены свойства материалов и рассмотрена их зависимость от рецептуры композиции.

В главах 6 и 7 описаны методы формования изделий и области их применения в технике.

В последней главе книги приведены экономические данные по производству и применению армированных пластиков.

Книга представляет интерес для научных и инженерно-технических работников в области производства и применения армированных пластиков.
А. Жданов

Эпоксидные смолы. Шраде (Les résines époxy. Schrade Jean, Paris, Dunod, 1957, X, 181 p., ill.) (франц.)

В книге в доступной форме описаны строение, свойства, способы производства и области применения эпоксидных смол.

Книга содержит 275 ссылок на литературу, в основном на патентную.

Книга состоит из восьми глав.

В главе 1 изложены основные химические закономерности образования эпоксидных полимеров.

Глава 2 посвящена описанию способов производства эпоксидных смол.

В главе 3 описаны способы модификации смол и применяемые модификаторы.

Глава 4 содержит перечень отвердителей, применяемых для отверждения смол, и описание свойств отвержденных композиций.

В главе 5 приведены данные по пластификации эпоксидных смол.

Глава 6 посвящена применению смол в качестве литьевых композиций, лаков, клеев, для производства стеклопластиков, пресс-порошков, пенопластов и волокна; здесь же кратко изложены сведения по технике безопасности при работе с эпоксидными смолами.

В главе 7 приведены подробные характеристики промышленного сырья, применяемого для производства эпоксидных смол.

В главе 8 описаны методы анализа и технологического контроля.

Книга представляет интерес для научных и инженерно-технических работников в области производства и применения эпоксидных смол.
А. Жданов

XUM

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Б

В

Г

Д

XUM

L

M

XUM

T

XUM

XUM

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор Т. П. Поленова

Подписано к печати 19/XII 1957 г. Формат бумаги 84×108¹/₁₆. Тираж 4600 Заказ 2239
Бум. л. 13,5 Печ. л. 44,2 Уч.-изд. 81,1

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 28 р. 80 к.

Printed in the USSR

XUM

XUM